



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ-UFPA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS
NATURAIS DA AMAZÔNIA

Carbonização Hidrotérmica dos caroços de Açaí (*Euterpe oleracea*,
mart) com H₂O Quente Comprimida

Prof^a. M.Sc. Conceição de Maria Sales da Silva

Belém/2021

Prof^a. M.Sc. Conceição de Maria Sales da Silva
Carbonização Hidrotérmica dos caroços de Açaí (*Euterpe oleracea*,
mart) com H₂O Quente Comprimida

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado
(PRODERNA/ITEC/UFPA – Presidente)**

**Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(PPGEQ/UFPA – Examinador Externo)**

**Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PPGEQ/UFPA – Examinador Interno)**

**Prof. Dr. Armando de Brito Chermont
(ICS/UFPA – Examinador Externo)**

**Prof. Dr. Antônio José da Silva Nogueira
(ICS/UFPA – Examinador Externo)**

**Prof. Dr. Douglas Alberto de Castro Rocha
(CEULBRA/AM – Examinador Externo)**

**Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(IME/RJ – Examinador Externo)**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir em frente. Dedico esta Tese ao meu amado pai Prof. Laercio Cardoso Sales (*in Memoriam*), ex-Professor da Faculdade de Odontologia/UFGA. Seu amor pelo ensino e pela odontologia sempre foi uma inspiração e exemplo em minha vida. À minha querida mãe Guilhermina por todos os princípios transmitidos e pelo amor incondicional oferecido, que os tornou os gigantes em que me apoiei para poder ver mais longe.

Ao Ney, meu marido, pela companhia durante nossa caminhada. Por contribuir para a realização deste sonho, não só com incentivos, mas com todo o suporte que precisei. Aos meus filhos Luciana e Laercio Neto, meus netos Roberto e Alice uma fonte de amor inesgotável.

Agradeço ao Prof. Dr.-Ing. N. T. Machado, pela oportunidade de tê-lo como meu orientador. O senhor é um exemplo de simplicidade, compreensão e competência. Todos que trabalham com o senhor admiram sua dedicação e amor pelo seu trabalho, pela pesquisa com alunos e orientadores. E que eu sempre tenha o privilégio de sua amizade.

Agradeço à Profa. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, que nunca mediu esforços para tornar realidade o Programa Especial Engenharia de Biomateriais, assim como meu agradecimento ao meu co-orientador Prof. Dr. Marcelo Costa Santos e ao Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro.

Aos amigos, Msc. Prof. Maria Elizabeth Gemaque Costa, Msc. Dentista Diana Atayde por todo o apoio e amizade, assim como aos colegas e docentes do Programa Especial de Engenharia de Biomateriais.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a MSc. Fernanda Costa e MSc. Lucas Bernar pela valiosa colaboração durante este trabalho. Gostaria de agradecer à Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Estado do Pará, por me dar a oportunidade de cursar o Programa Especial em Engenharia de Biomateriais do PRODENA.

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo investigar sistematicamente a influência da temperatura de processo, relação biomassa/água e escalas de produção (laboratório e piloto) na composição química das fases aquosa e gasosa e na produção em massa de química por processamento hidrotérmico dos caroços de Açaí (*Euterpe Oleraceae, Mart.*). A carbonização hidrotérmica foi realizada as temperaturas de 175, 200, 225 e 250 °C, 2°C/min, relação de biomassa para água de 1:10 e a 250 °C, 2 °C/min, e relações de biomassa para água de 1:10, 1:15 e 1:20, em escala piloto, bem como em 200, 225 e 250°C, 2°C/min, relação de biomassa para água de 1:10, em escala de laboratório. A composição elementar (C, H, N, S) da fase sólida foi determinada para calcular o HHV. A composição química da fase aquosa foi realizada por GC e HPLC e para realizar a composição volumétrica da fase gasosa foi utilizado um analisador de gás infravermelho. Os experimentos na escala piloto com relação biomassa/água constante de 1:10, tiveram variação nos rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa entre 53,39 e 37,01% (massa), 46,61 e 59,19% (massa), e 0,00 e 3,80% (massa), respectivamente. O rendimento da fase sólida apresentou um pequeno declínio exponencial em relação à temperatura, enquanto o das fases líquida e gasosa um pequeno crescimento. Ao variar as razões de biomassa/água, os rendimentos obtidos nas reações para os produtos sólidos, líquidos e gasosos variaram entre 53,39 e 32,09% (massa), 46,61 e 67,28% (massa) e 0,00 e 0,634% (massa), respectivamente. O rendimento dos sólidos diminuiu exponencialmente com o aumento da razão água/biomassa e o da fase líquida aumenta de forma sigmóide. Para a relação biomassa-água constante, as concentrações de Furfural e HMF diminuem significativamente com o aumento da temperatura, atingindo um mínimo de 250 °C, enquanto que a dos fenóis aumenta. Além disso, as concentrações de CH₃COOOH e de ácidos carboxílicos totais aumentaram, atingindo um máximo de 250 °C. Para as temperaturas constantes no processo, as concentrações de aromáticos tiveram uma pequena variação com a temperatura. As concentrações de furfural, HMF, e catecol diminuíram com a temperatura, enquanto que o dos fenóis aumentou. As concentrações de CH₃COOOH e de ácidos carboxílicos totais diminuíram exponencialmente com a temperatura. Por fim, para os experimentos com as relações de água/biomassa variando, a produção de produtos químicos (furfural, HMF, fenóis, catecol, e ácido acético) na fase aquosa foi altamente dependente da relação água/biomassa. Para os experimentos na escala laboratorial com a relação biomassa-água constante de 1:10, os rendimentos de sólidos variaram entre 55,9 e 51,1% (massa) mostrando não só um decaimento linear com a temperatura, mas também um grau de degradação inferior. A composição química dos principais compostos orgânicos (furfural, HMF, fenóis, catecol, e ácido acético) dissolvido na fase aquosa em escala laboratorial mostrou o mesmo comportamento dos obtidos na escala piloto.

Palavras-chave: caroços de açaí; carbonização hidrotérmica; água quente comprimida; análise do processo, HMF, Furfural, Ácido acético, Produção em massa.

Abstract: This work aims to investigate systematically the influence of process temperature, biomass-to-water ratio, and production scales (laboratory and pilot) on the chemical composition of aqueous and gaseous phases and mass production of chemical by hydrothermal processing of Açai (*Euterpe Oleraceae, Mart.*) seeds. The hydrothermal carbonization carried out at 175, 200, 225, and 250 °C, 2 °C/min, biomass-to-water ratio of 1:10, and at 250 °C, 2 °C/min, and biomass-to-water ratios of 1:10, 1:15, and 1:20, in technical scale, as well as at 200, 225, and 250 °C, 2 °C/min, biomass-to-water ratio of 1:10, in laboratory scale. The elemental composition (C, H, N, S) of solid phase determined to compute the HHV. The chemical composition of aqueous phase determined by GC and HPLC and the volumetric composition of gaseous phase by using an infrared gas analyzer. For the experiments in pilot scale with constant biomass-to-water ratio of 1:10, the yields of solid, liquid, and gaseous phases varied between 53.39 and 37.01% (wt.), 46.61 and 59.19% (wt.), and 0.00 and 3.80% (wt.), respectively. The yield of solids shows a smooth exponential decay with temperature, while that of liquid and gaseous phases a smooth growth. By varying the biomass-to-water ratios, the yields of solid, liquid, and gaseous reaction products varied between 53.39 and 32.09% (wt.), 46.61 and 67.28% (wt.), and 0.00 and 0.634% (wt.), respectively. The yield of solids decreases exponentially with increasing water-to-biomass ratio and that of liquid phase increases in a sigmoid fashion. For constant biomass-to-water ratio, the concentrations of Furfural and HMF decrease drastically with increasing temperature, reaching a minimum at 250 °C, while that of phenols increases. In addition, the concentrations of CH₃COOH and total carboxylic acids increase, reaching a maximum at 250 °C. For constant process temperature, the concentrations of aromatics vary smoothly with the temperature. The concentrations of furfural, HMF, and catechol decrease with temperature, while that of phenols increases. The concentrations of CH₃COOH and total carboxylic acids decrease exponentially with temperature. Finally, for the experiments with varying water-to-biomass ratios, the productions of chemicals (furfural, HMF, phenols, catechol, and acetic acid) in the aqueous phase is highly dependent on the biomass-to-water ratio. For the experiments in laboratory scale with constant biomass-to-water ratio of 1:10, the yields of solid ranged between 55.9 and 51.1% (wt.), showing not only a linear decay with temperature, but also a lower degradation grade. The chemical composition of main organic compounds (furfural, HMF, phenols, catechol, and acetic acid) dissolved in the aqueous phase in laboratory scale shows the same behavior of those in obtained in pilot scale.

Keywords: açai seeds; hydrothermal carbonization; hot compressed water; process analysis, HMF, Furfural, Acetic Acid, Mass Production.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	12
2.1	GERAL	12
2.2	ESPECÍFICOS	12
3	ESTRUTURA DA TESE	13
4	FUNDAMENTOS	14
4.1	H ₂ O SUBCRÍTICA, SUPERCRÍTICA QUENTE COMPRIMIDA COMO MEIO DE REAÇÃO 14	
4.1.1	Comportamento das fases da H₂O (Diagrama P-T)	14
4.2	PROPRIEDADES FÍSICAS DA H ₂ O NOS ESTADOS SUBCRÍTICO E SUPERCRÍTICO ..	16
4.2.1	Densidade e Viscosidade da H₂O	16
4.2.2	Produto Iônico da H₂O	16
5	MATERIAIS E MÉTODOS	19
5.1	METODOLOGIA	19
5.1.1	Caracterização e pré-tratamento dos caroços de açaí <i>in natura</i>	20
5.2	APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	21
5.2.1	Aparato e procedimentos experimentais na escala piloto	21
5.2.2	Aparato e procedimentos experimentais na escala laboratorial	22
5.2.3	ANÁLISE COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS DE REAÇÃO	23
5.2.4	Análise CG/MS da fase aquosa	23
5.2.5	Análise por HPLC da fase aquosa	24
5.2.6	Fase Gasosa	25
5.2.7	Balanco de massa do estado estacionário por carbonização hidrotérmica	26
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.1	PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DOS CAROÇOS DE AÇAÍ	28
6.1.1	Balanco de massa, condições operacionais, rendimento dos produtos obtidos no processo 28	
6.1.2	Influência da relação biomassa/água nos rendimentos dos produtos de reação	36
6.1.3	Composição química do gás produzido na reação	40
6.1.4	Composição química dos compostos orgânicos na fase aquosa	44
7	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reator utilizado para HTC de biomassa na Sermiyagina [25].....	5
Figura 2 - Reator usado para HTC de biomassa em Putra [30].	6
Figura 3 - FTIR de hidrochar de casca de tomate. Fonte: Sabio <i>et al</i> [26].....	7
Figura 4 - Ampliações do MEV de <i>hidrochar</i> de cascas de tomate. Fonte: Sabio <i>et al.</i> [26]	8
Figura 5 - FTIR do <i>hidrochar</i> de caroços de azeitona. Fonte: Alvaréz-Murillo et al. [27]	9
Figura 6 - Aparato experimental utilizado por Oktaviananda [29]	10
Figura 7 - Espectros FTIR de biomassa de serragem. Fonte: Oktaviananda [29].	11
Figura 8 - Diagrama P-T de H ₂ O e CO ₂	14
Figura 9 - P-T diagrama geral de H ₂ O puro e aplicação de carbonização hidrotérmica (HTC) e liquefação hidrotérmica (HTL) [57].	15
Figura 10 - P-T e diagramas KW-T de H ₂ O mostrando o estado supercrítico e subcrítico e o líquido compressível H ₂ O [59].	16
Figura 11 - Produto iônico (pK _w) e pH da H ₂ O em função da temperatura para o processo isobárico [63].	18
Figura 12 - Fluxograma do processo de carbonização hidrotérmica dos caroços de açaí obtido em escala de laboratório e piloto.	19
Figura 13 – Amostras obtidas após secagem, moagem e peneiração dos caroços de Açaí [caroços + Fibras (a); caroços cominuídos + Fibras (b); e caroços Peneirados (c)].	20
Figura 16 - Efeito da temperatura no rendimento dos produtos de reação do processamento hidrotérmico dos caroços de açaí <i>in natura</i>	30
Figura 17 - Influência da temperatura no rendimento da fase sólida obtida pelo processo hidrotérmico dos caroços de Açaí <i>in natura</i> , nas escalas de laboratório e piloto.....	36
Figura 18 - Efeito da relação H ₂ O/Biomassa nos rendimentos dos produtos obtidos na reação.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Balanço de massa, condições operacionais do processo, e rendimentos de produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos por processamento hidrotérmico dos caroços de Açaí com H ₂ O quente comprimida nas temperaturas de 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, na escala piloto.....	29
Tabela 2 - Cálculo do rendimentos dos <i>hydrochars</i> . Composição centesimal dos caroços e fibras de Açaí <i>in natura</i> [7, 12], decomposição da celulose e lignina [16], decomposição dos lipídios e proteínas [20], decomposição da hemicelulose [21], decomposição das fibras de algodão [22]	33
Tabela 4 – Balanços de massa, Condições e parâmetros operacionais do processo, e rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa dos produtos obtidos por processo hidrotérmico dos caroços de açaí com H ₂ O quente comprimida a 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, na escala de laboratório.	35
Tabela 5 - Balanços de massa, Condições e parâmetros operacionais do processo, e rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa dos produtos obtidos por processo hidrotérmico dos caroços de açaí com H ₂ O quente comprimida a 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, 1:15, e 1:20, na escala piloto.	37

1 INTRODUÇÃO

A crescente procura do mercado por processos limpos, eficientes e renováveis, associada as preocupações crescentes sobre os danos ambientais e o correto descarte e gestão de resíduos sólidos, promovem oportunidades para estudar e testar técnicas para reutilizar e reciclar resíduos de fluxos de produtos renováveis. Estas alternativas transformam geralmente as suas respectivas cadeias de processos em cadeias mais eficientes através da recuperação ativa de energia e/ou da produção de novos produtos, aumentando o seu valor econômico. Além disso, a gestão de resíduos e o seu descarte apresenta desafios consideráveis para a sociedade moderna, com as populações em crescimento e aumento da geração de resíduos, levando a danos sociais e ambientais, tornando-a uma questão de urgência a ser resolvida.

Uma classe de resíduos a ser considerada é o resíduo de biomassa, geralmente proveniente de um ou mais processos ligados a negócios agroindustriais. Esta classe corresponde a mais de 140 Gt a uma escala global. A sua produção está relacionada com o pré-processamento de fruta e material vegetal para necessidades alimentares, químicas e/ou energéticas. Embora existam diferenças entre os muitos tipos de biomassa disponíveis, geralmente são uma mistura de celulose, hemicelulose, lignina e fibras e podem servir para muitos fins a partir da geração de energia (biomassa como combustível) e para a produção de matéria-prima química para criar novos produtos.

O Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) é uma palmeira nativa da Amazônia brasileira [1]. Tem ocorrência abundante nas planícies aluviais do estuário da Amazônia [2-3]. Os frutos do açaí *in natura* têm uma grande importância econômica para a agroindústria, bem como para as atividades extrativas das comunidades rurais do estado brasileiro do Pará [4]. O fruto é um pequeno fruto roxo-escuro, quase esférico, com peso entre 2,6 a 3,0 g [5]. Tem um diâmetro de cerca de 10,0 e 20,0mm [5], contendo um grande núcleo de semente/miolo que ocupa entre 85-95% (vol/vol) do seu volume [3,6].

Ao processar/extrair a polpa e a casca com água quente para produzir um sumo espesso de cor púrpura [3, 6], gera-se um resíduo [7-11], os caroços de açaí, um resíduo ligninocelulósico rico em biomassa com grande potencial para uso energético

[8-9, 12]. Nas safras dos anos de 2016-2017 foram produzidas no Brasil cerca de 1200-1274 milhões de toneladas de frutos do açaí, sendo o estado do Pará o principal produtor (94%), gerando grandes quantidades de resíduos sólidos [4-9].

O resíduo do processo dos frutos do açaí (sementes + fibras) tem uma camada exterior fibrosa, contendo 46,51% (massa/massa) de celulose e 30,31% (massa/massa) de lignina [11], sendo o resíduo (caroços + fibras) composto por 36,13% (massa/massa) celulose, 47,92% (massa/massa) lignina, 1,57% (massa/massa) cinzas, e 16,64% (massa/massa) extrativos [11], representando uma importante fonte renovável de biomassa para aplicações energéticas [8-9, 12].

Os processos termoquímicos mais comuns de degradação/transformação da biomassa em produtos e/ou químicos podem ser classificados em quatro categorias gerais: pirólise lenta, pirólise instantânea, gasificação e pirólise rápida. Estas técnicas estão relacionadas com a utilização de biomassa como combustível e envolvem uma elevada entrada de energia para quebrar o teor de lignina, necessitando geralmente de temperaturas elevadas (>600 °C). Nos últimos anos, a carbonização hidrotérmica da biomassa tem sido investigada como um processo termoquímico alternativo proeminente para transformação e/ou degradação da biomassa [13-46], tornando-a uma possível alternativa tecnológica para processar os resíduos dos frutos do açaí (caroços + fibras).

A carbonização hidrotérmica consiste em utilizar a água como extrativa em condições subcríticas ou supercríticas para quebrar e dissolver o conteúdo de biomassa em matéria-prima química para a produção de produtos úteis (líquidos, gasosos e sólidos) de origem natural. Embora seja necessário um reator capaz de suportar alta pressão, as temperaturas para a carbonização são inferiores às de outros processos, tornando-a uma possível vantagem econômica.

Embora haja uma vasta revisão bibliográfica e trabalhos sobre a carbonização da biomassa, apenas alguns consideraram os caroços de açaí como uma fonte de biomassa e pouca atenção foi dada à relação água/biomassa da composição e condições do processo. Neste cenário, propõe-se estudar a carbonização hidrotérmica dos caroços de açaí em diferentes temperaturas e relação biomassa/água e caracterizar os seus produtos (líquidos, gases e sólidos) em escala

laboratorial e piloto para dar uma visão dos parâmetros do processo e possíveis aplicações aos produtos.

1.1 ESTADO DA ARTE DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA

A transformação termoquímica da biomassa rica em lignina-celulose com H₂O no estado subcrítico ou supercrítico é uma técnica promissora, e a literatura relata vários estudos sobre o assunto [13-46]. Li *et al.* [13], aplicaram métodos estatísticos para investigar o papel das condições de processo (temperatura, tempo de reação, relação biomassa-água) e as características químicas das matérias-primas nas propriedades físico-químicas dos produtos de carbonização hidrotérmica (sólidos, líquidos e gasosos). Além disso, Li *et al.* [13], relataram que o parâmetro mais comumente citado do produto de carbonização hidrotérmica era o rendimento sólido (*hydrochar*) (71%), enquanto que pouca atenção foi dada à informação relacionada as fases líquida e gasosa (< 18%), incluindo a análise da composição química. De fato, apenas alguns estudos investigaram sistematicamente a composição dos principais compostos químicos, tais como compostos de anéis aromáticos (Furfural, HMF, Fenóis, Cresóis, Catecol, Guaiacol, etc.). [14, 18, 39-41], ácidos carboxílicos (HCOOH, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH, CH₃CH(OH)COOH, CH₃C(O)CH₂CH₂COOH, etc.) [14, 18, 39-40, 43], álcoois (CH₃OH, CH₃CH₂OH) [14], açúcares (Glucose, Xilose, Galactose, Frutose, Sacarose, Manosano, Levoglucosano, etc.) [18, 40, 43], e BTEX (Benzeno, Tolueno, Xilenos, e Etilbenzeno) [41], dissolvido na água de processo por carbonização hidrotérmica da biomassa, incluindo o processamento hidrotérmico do milho Stover [14, 18], mistura de Tahoe, Pinyon/Juniper, e madeira de pinho Loblolly, bagaço de açúcar, e casca de arroz [18], palha de trigo, álamo, Garapa, massaranduba, e madeira de pinho, -Celulose, e D-(+)-xilose [39], palha de trigo, álamo, e -Celulose [40], palha de trigo, digestores de palha de trigo, álamo, Garapa, massa-randuba, e madeira de pinho [41], e mistura de Tahoe [43].

Recentemente, Poerschmann *et al.* [44], investigaram a distribuição dos principais compostos médio de massa molar dissolvido na água de processo por carbonização hidrotérmica da glucose, frutose e xilose por GC-MS e IC, identificando mais de 50 compostos, sendo os ácidos carboxílicos mais abundantes (ácidos

fórmico, acético, glicólico, láctico e levulínico) e compostos aromáticos (Furfural, 5-(Hidroximetil)-2-furfural).

Outro parâmetro do processo que afeta as propriedades físico-químicas dos produtos de carbonização hidrotérmica (sólidos, líquidos e gasosos) é a razão água/biomassa [19, 25-30]. Nos últimos anos, apenas alguns estudos investigaram a influência da razão água/biomassa pelo processamento hidrotérmico da biomassa, incluindo casca de tomate [26], caroço de azeitona [27], microalgas [28], serradura [29], cascas de banana [30], navios de madeira [25], e palha de milho [19], mas nenhum estudo examinou consistentemente a sua influência [13], particularmente a composição dos principais compostos químicos dissolvidos na água de processo.

Guo *et al.* [19], estudaram os efeitos das condições de processo (temperatura, tempo e razão água/biomassa) sobre as características dos *hidrochars* da palha de milho e da casca de longan obtidos a partir da carbonização hidrotérmica. O rendimento do *hidrochar*, o teor de carbono e a HHV foram utilizados para analisar e comparar diferentes materiais de biomassa em diferentes parâmetros de processo. Os experimentos foram realizados em um reator de aço inoxidável com uma relação água/ biomassa entre 5:1 e 20:1. A faixa de temperatura foi investigada entre 210-290°C e o tempo entre 30-480 min. Os resultados dos experimentos foram comparados com outras biomassas encontradas na literatura. Os resultados mostraram que a produção de *hidrochars* diminui com o aumento das condições de reação e a relação água-biomassa, apresentou três fases significativas. Na primeira fase, o rendimento diminuiu lentamente e formaram-se *hidrochars* devido à polimerização dos produtos de hidrólise de hemicelulose. Na segunda fase, o rendimento começou a diminuir significativamente, explicado pela degradação da celulose, formando intermediários tais como hexoses, polissacarídeos, furfuróis e HMF. Estes, ao mesmo tempo, podem sofrer desidratação, descarboxilação, polimerização e reações sólido-sólidas para formar *hidrochar*. Na última fase, a degradação diminui e as reações de polimerização e aromatização podem ser predominantes. O conteúdo de carvão e o HHV parecem estar menos relacionados com a relação água/biomassa. Com o aumento do estado de reação, o HHV do *hidrochar* aumenta com a remoção de extrativos de HHV inferior e tende a estar próximo da lignina HHV.

Sermyagina et al. [25] investigaram a carbonização hidrotérmica da biomassa de coníferas em relação ao tempo, temperatura e relação água/biomassa. Foram utilizadas as mesmas análises para avaliar os balanços de massa e energia em relação ao processo. A carbonização hidrotérmica foi realizada num reator de aço inoxidável descontínuo de 1L. O calor foi fornecido com uma bobina de aquecimento elétrico de 10 kw. As razões de água para biomassa de 6:1 e 8:1 foi testada ao longo das temperaturas nas faixas 180-250°C. Um aumento na proporção de água/biomassa causa um aumento relativamente menor na perda de massa sólida, provavelmente devido ao maior efeito da água nas reações de hidrólise. Uma quantidade maior de água leva à intensificação da hidrólise, evidenciada pelo rendimento energético do *hidrochar*. Uma melhor decomposição conduz a mais perdas de massa e aumento do valor de aquecimento e, conseqüentemente, o rendimento energético diminui. Além de investigarem um amplo raio de condições de processo, os autores concluíram que os rendimentos dos *hidrochars* eram na sua maioria determinados pelo tipo de biomassa.

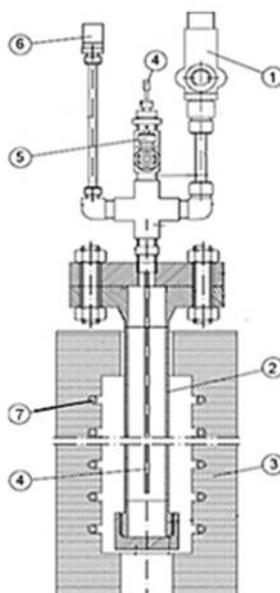


Figura 1 - Reator utilizado para HTC de biomassa na Sermyagina [25].

Putra et al., [30] estudaram a carbonização em condições de baixa temperatura de cascas de banana com proporções de biomassa/água de 1:3, 1:5 e 1:10. A fase sólida foi avaliada com análise imediata, análise elementar e poder

calorífico superior. Os experimentos foram realizados em um reator de aço inoxidável de 1L equipado com aquecedor elétrico e agitador. O nitrogênio foi introduzido no reator para garantir que não houvesse oxigênio no sistema.

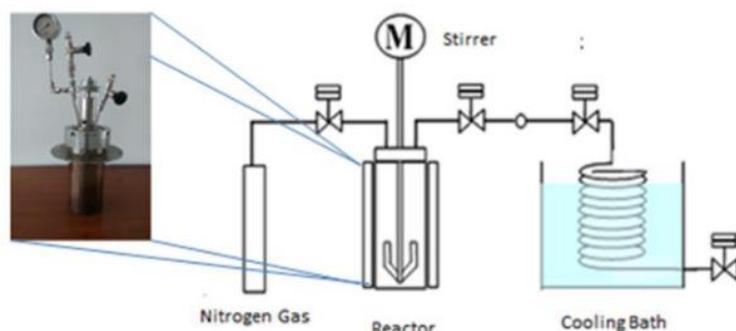


Figura 2 - Reator usado para HTC de biomassa em Putra [30].

Os resultados mostraram que ao longo do aumento da temperatura, o rendimento da massa diminuiu, e tanto o rendimento de energia quanto os valores de aquecimento aumentaram. As cascas de banana são ricas em celulose e hemicelulose e é mais fácil de decompor do que um material rico em lignina, dando baixos rendimentos de hidrochar, indicando que o mesmo é um composto, principalmente, por produtos de degradação de celulose e hemicelulose e material rico em lignina, parcialmente decomposto ou não. A análise imediata mostrou que a matéria volátil reduz no HTC e o carbono fixo aumenta e o menor uso de água (menor razão água/biomassa) leva a menor matéria volátil na amostra. As reações de carbonização podem ser descritas pelo diagrama Van Krevelen e podem ser novamente separadas em três fases, desmetilação, descarboxilação e reações de desidratação, baixando o teor de hidrogênio e oxigênio da matéria-prima. No que diz respeito ao efeito da razão água/biomassa na matéria volátil e carbono fixo, pouco efeito foi percebido, como demonstrado em outros estudos [19].

Sabio *et al* [26,27] em seus estudos investigaram a degradação da casca do tomate a partir da carbonização hidrotérmica, aumentando seu teor de carbono. Foram analisados os efeitos das principais variáveis como a temperatura de carbonização hidrotérmica, o tempo de residência e a razão biomassa/água no

rendimento e características do *hidrochar* obtido. Os processos de carbonização hidrotérmica foram realizados em autoclave de aço inoxidável e os *hidrochars* foram caracterizados quanto ao rendimento de sólidos (% peso por massa), poder calorífico superior (HHV) (MJkg^{-1} base seca), análise elementar, FTIR e SEM. Pode-se inferir que as condições experimentais tiveram um efeito importante no hidrochar, que variou entre 27,6% (5% - 230 °C - 150 h) e 87,7% (10% - 200 °C - 1,6 h), o aumento da temperatura e do tempo de residência reduziu significativamente o hidrochar. Indicando que essas duas variáveis aumentam a reação hidrotérmica de carbonização. Outros resultados análogos de *hidrochars* de outros materiais lignocelulósicos sob condições experimentais semelhantes estão dentro dessas margens [27].

As características químicas dos *hidrochars* foram estudadas em termos de sua composição elementar, usando o diagrama de Kereven, que foi construído a partir das relações H/C e O/C. Considerando o rendimento de sólidos, foi calculada a porcentagem de carbono originalmente presente na matéria-prima que fica retida no produto sólido final. Este valor variou de 27,6 a 87,7, o que indica que a carbonização hidrotérmica pode ser considerada uma técnica de sequestro de carbono, sendo evidente a diminuição do teor de carbono na forma de compostos voláteis conforme ocorreram as reações de carbonização hidrotérmica. A análise de FTIR (Figura 3) indicou que os *hidrochars* de casca de tomate obtidos consistiam principalmente de lignina com poucos índices de degradação.

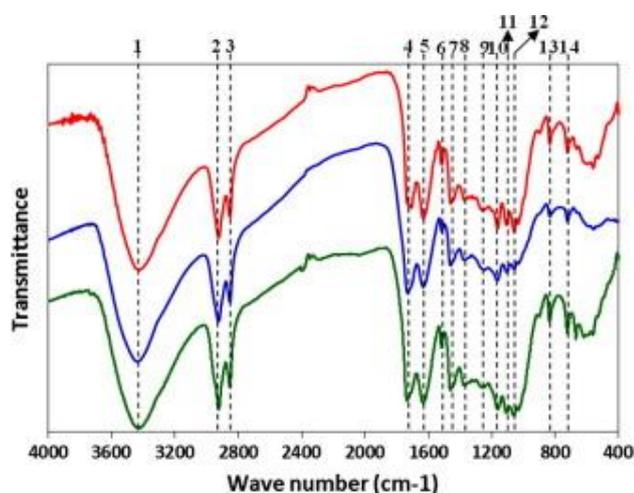


Figura 3 - FTIR de hidrochar de casca de tomate. Fonte: Sabio *et al* [26]

Em relação à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a morfologia da superfície dos *hidrochars* durante o processo revelou que a maioria das amostras tinha uma aparência superficial bem semelhante. A morfologia da superfície dos *hidrochars* manteve a estrutura original da casca do tomate e não apresentou grandes diferenças em relação às mudanças nas condições experimentais utilizadas.

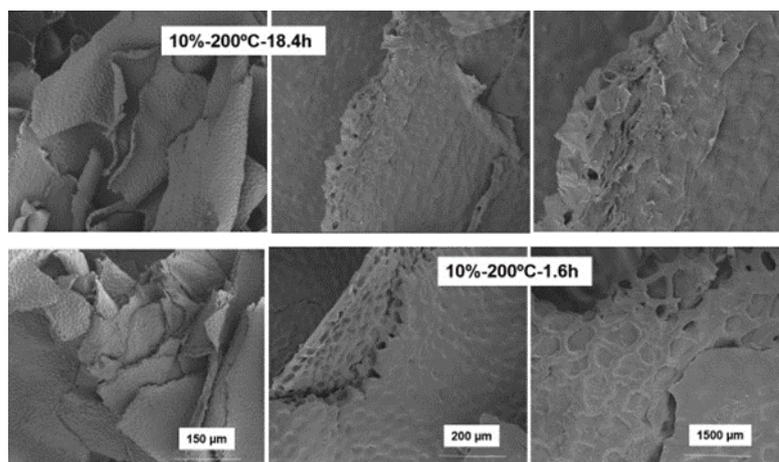


Figura 4 - Ampliações do MEV de *hidrochar* de cascas de tomate. Fonte: Sabio *et al.* [26]

Álvarez-Murillo *et al.*, [27] investigaram a influência das variáveis relação biomassa/água (1,1–12,3%), temperatura (150 - 250 ° C) e tempo de residência (3,2–36,8 h) na carbonização hidrotérmica de caroços de azeitona. Os procedimentos de carbonização hidrotérmica foram realizados em autoclave de aço inoxidável e os *hidrochars* obtidos foram caracterizados quanto ao rendimento de sólidos, poder calorífico superior (HHV, MJ kg⁻¹ base seca), análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio e FTIR. Os autores puderam concluir que a temperatura foi a principal variável do processo que afetou o rendimento do *hidrochar* na reação de carbonização hidrotérmica, seguido pelo tempo de residência, ambos causaram diminuições no carvão à medida que aumentavam.

Em relação à densificação energética, houve dependência do poder calorífico superior com as variáveis do processo, seus valores experimentais variaram de 22,2 a 29,59 MJkg⁻¹, a temperatura desempenhou um papel importante na determinação do poder calorífico superior do *hidrochar*.

Os valores para as relações H/C e O/C foram calculados e ambas as relações diminuem à medida que se utiliza uma temperatura mais elevada, consistente com o

aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica. Por meio da análise de FTIR (Figura 5) foi possível identificar alterações estruturais e químicas durante o processo de carbonização hidrotérmica. Todos os *hydrochars* obtidos apresentaram espectros de FTIR semelhantes, independentemente do rendimento de sólidos obtido. Pode-se concluir que a química de superfície dos *hydrochars* foi afetada principalmente pelo aumento da temperatura, enquanto as demais variáveis tiveram pouca influência. Pode-se concluir que a química de superfície dos *hydrochars* foi afetada principalmente pelo efeito da temperatura, enquanto as demais variáveis tiveram pouca influência.

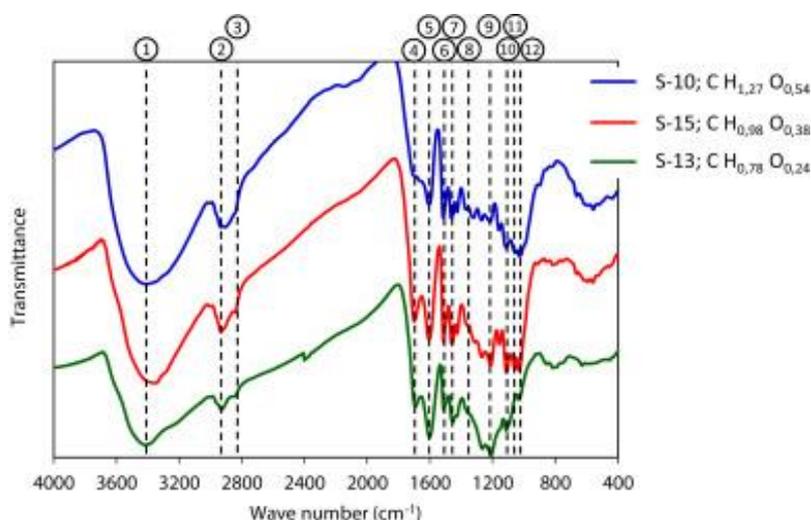


Figura 5 - FTIR do *hydrochar* de caroços de azeitona. Fonte: Alvaréz-Murillo et al. [27]

Outros pesquisadores como Heilmann *et al.*, [28] estudaram a carbonização hidrotérmica de microalgas adicionando CaCl₂ e MgCl₂, com o objetivo de obter *hydrochars*, resultantes do processo, a uma temperatura de 200°C e um tempo e pressão inferiores a 1h e 2 MPa, respectivamente, utilizando um reator de aço inoxidável com uma agitação de 450 mL.

Os resultados mostraram que processos contínuos podem ser desenvolvidos empregando maior porcentagem (%) de sólidos em temperaturas abaixo de 200 °C, com tempos de reação menores que 30 min para fornecer produtos carbonizados aceitáveis, em termos de carbonização e rendimento.

Oktaviananda *et al.*, [29] em sua pesquisa determinaram as melhores condições de processo, variando de 200-300 °C a 30 minutos, do processo de

carbonização hidrotérmica utilizando biomassa de serragem (celulose, hemicelulose e lignina) para obter o melhor rendimento de hidrochars. Os experimentos foram realizados em autoclave (Figura 6) do tipo batelada de 250 mL, equipada com agitador e temperatura automática.

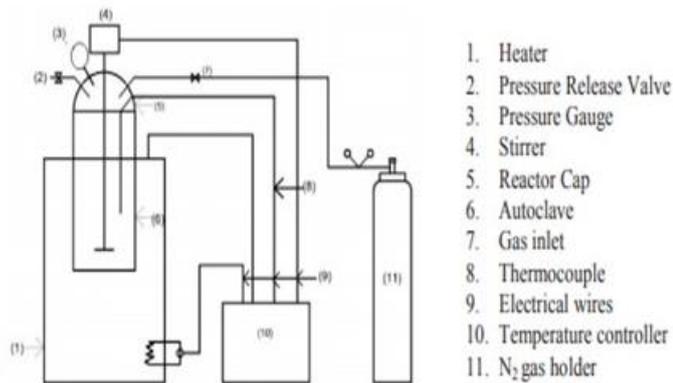


Figura 6 - Aparato experimental utilizado por Oktaviananda [29]

Os resultados puderam mostrar que o aproveitamento da biomassa residual, na forma de serragem, foi recuperado após o processo de carbonização hidrotérmica como combustível sólido, apresentando 38 a 69% em massa do valor original. O aumento da quantidade de carbono fixo também ocasionou aumento do poder calorífico devido ao processo de carbonização. A análise de FTIR confirmou a eliminação de oxigênio, devido à reação de desidratação, e a biomassa residual

(serragem) submetida ao processo de carbonização hidrotérmica a 330 °C produziu hidrochar com maior poder calorífico de 7.032,82 cal / g.

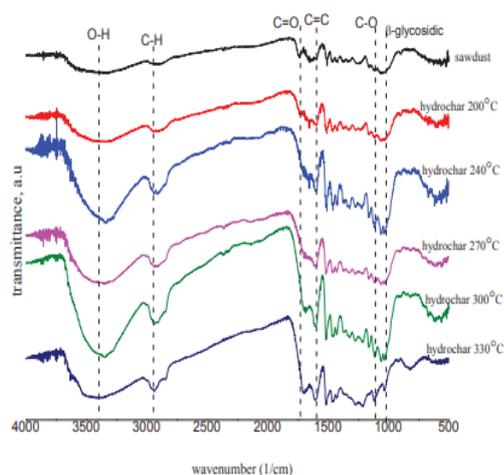


Figura 7 - Espectros FTIR de biomassa de serragem. Fonte: Oktaviananda [29].

A semente de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) é a única espécie frutífera, cuja composição centesimal e elementar é completamente diferente da biomassa da madeira (choupo, Garapa, massaranduba, mistura de Tahoe, pinheiro / zimbro, pinho Loblolly e madeira de pinheiro) [18, 39-41, 43], resíduos agrícolas de grãos de cereais (milho Stover, talo de milho, casca de arroz, palha de trigo), resíduos agrícolas de cana-de-açúcar (bagaço de açúcar) [18]. Embora o tratamento hidrotérmico tenha sido aplicado para potencializar a hidrólise enzimática de caroços de açaí em meio aquoso- H_2SO_4 a 121 °C [47], até o momento nenhum estudo sistemático investigou a influência da temperatura, relação biomassa/água e escalas de produção (laboratório e piloto) na composição química das fases aquosa e gasosa, bem como na produção em massa de produtos químicos por carbonização hidrotérmica de caroços de açaí em escala técnica.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O principal objetivo desta tese é investigar sistematicamente a influência dos parâmetros do processo na composição química das fases aquosa e gasosa e na produção em massa de caroços de açaí (*Euterpe Oleraceae, Mart.*) por processamento hidrotérmico.

2.2 ESPECÍFICOS

- I. **Caracterização dos caroços de açaí (*Euterpe Oleraceae, Mart.*):** Caracterização centesimal e elementar dos caroços de açaí (*Euterpe Oleraceae, Mart.*);
- II. **Influência da temperatura e da relação biomassa/água:** Investigar o efeito da temperatura e da razão biomassa/água na composição química dos principais compostos dissolvidos, tais como compostos de anéis aromáticos, ácidos carboxílicos e álcoois, dissolvidos em fase aquosa;
- III. **Influência da relação biomassa/água na produção em massa de compostos químicos:** Investigar a influência da relação biomassa/água na produção de compostos químicos, como ácidos carboxílicos, dissolvidos em fase aquosa.

3 ESTRUTURA DA TESE

A estrutura desta Tese seguirá uma sequência lógica de ideias, procedimentos, e métodos. O desenvolvimento do trabalho é delineado da seguinte forma: A introdução, estado da arte da carbonização hidrotérmica, estudo da influência dos parâmetros do processo (temperatura, relação biomassa-água) e escalas de produção (laboratório e piloto) na composição química dos principais compostos orgânicos dissolvidos na fase aquosa, assim como os objetivos são definidos no capítulo 1.

Os fundamentos das condições subcríticas e supercríticas da água como meio de reação, são apresentados no capítulo 2. A metodologia e o aparato experimental e procedimentos de carbonização hidrotérmica dos caroços de açaí em escalas laboratoriais e piloto são discutidos no capítulo 3. Balanços de massa do processo de carbonização hidrotérmica e rendimentos dos produtos obtidos nas reações, influência da temperatura, relação biomassa/água, e escalas de produção na composição química da água de processo, são apresentados no capítulo 4. As conclusões são apresentadas no capítulo 5.

4 FUNDAMENTOS

4.1 H₂O SUBCRÍTICA, SUPERCRÍTICA QUENTE COMPRIMIDA COMO MEIO DE REAÇÃO

4.1.1 Comportamento das fases da H₂O (Diagrama P-T)

Define-se um fluido supercrítico, como uma substância aquecida a uma temperatura acima da temperatura crítica T_c e comprimida para cima da densidade crítica ρ_c [50]. Os fluidos supercríticos podem variar entre o estado de alta densidade e o de baixa densidade sem a transição de fase. Uma vez que um fluido supercrítico pode mudar facilmente de densidade, uma mudança no estado (temperatura e/ou pressão) manipula as propriedades termodinâmicas e de transporte dos fluidos supercríticos [50]. Assim, um fluido supercrítico é capaz de exibir propriedades tanto de gás como de líquidos. Os fluidos supercríticos exibem densidade líquida, viscosidade gasosa, e difusividades intermediárias às do gás e dos líquidos. Neste contexto, os processos de fluidos supercríticos e subcríticos aplicam a combinação do poder de solvente do tipo líquido e propriedades de transporte do tipo gás. [50].

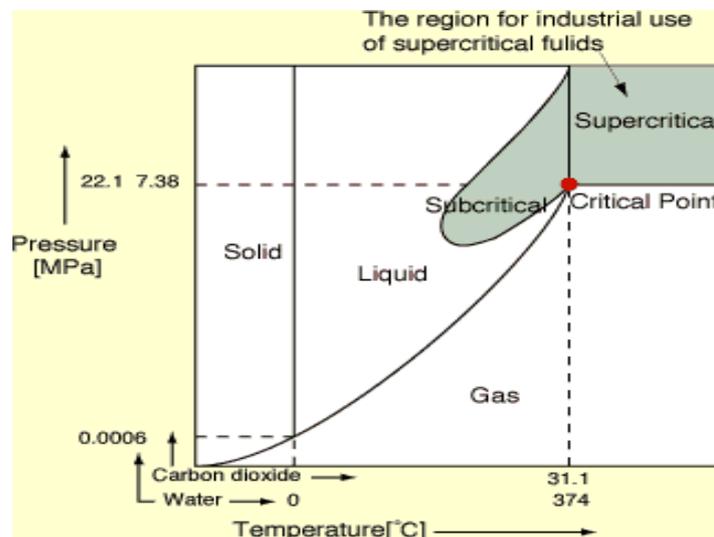


Figura 8 - Diagrama P-T de H₂O e CO₂.

A Figura 8 descreve um diagrama P-T geral de H₂O [51]. Além do ponto crítico ($T > 374,0$ °C, $P > 218,0$ atm), dentro do espaço líquido-vapor do diagrama PT, a água entra na região supercrítica, onde suas propriedades físicas variam drasticamente em

resposta à mudança das condições de estado (T, P) Na região supercrítica, a distinção normal entre gás e líquido desaparece [52].

As propriedades da água supercrítica são muito diferentes das da água líquida. SC-H₂O é um excelente solvente para moléculas apolares, devido à sua baixa permissividade relativa (constante dielétrica) e fraca ligação de hidrogênio. A viscosidade e o dielétrico diminuem substancialmente, enquanto a dissociação aumenta substancialmente [52]. As propriedades físicas da água perto do ponto crítico são fortemente afetadas pela densidade [53]. SC-H₂O tem miscibilidade total com fluidos orgânicos e oxigênio em equilíbrio supercrítico e apresenta um ambiente reativo [54-56] capaz de oxidar moléculas. A ampla faixa de solubilidade de inorgânicos sob variação de temperatura e pressão torna possível sintetizar materiais. SC-H₂O tem alta compressibilidade e baixa viscosidade.

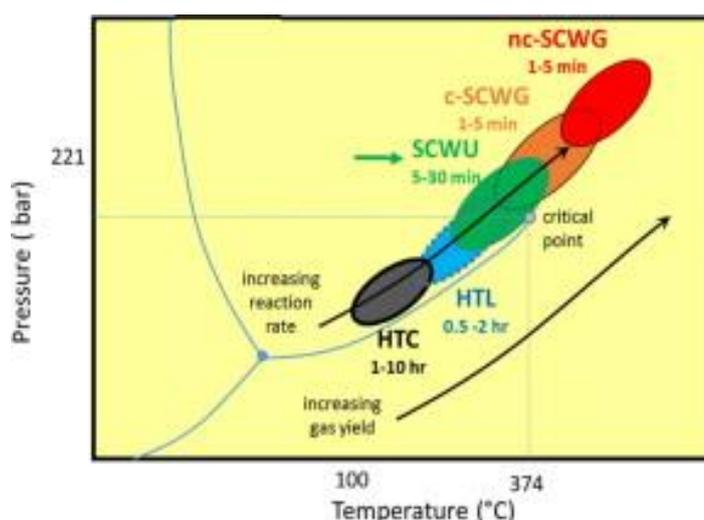


Figura 9 - P-T diagrama geral de H₂O puro e aplicação de carbonização hidrotérmica (HTC) e liquefação hidrotérmica (HTL) [57].

A Figura 9 mostra uma visão geral do diagrama P-T geral de H₂O , bem como as regiões enquanto a carbonização hidrotérmica (HTC) e a liquefação hidrotérmica (HTL) de biomassa são comumente realizadas. Pode-se observar que os processos de carbonização hidrotérmica (HTC) são realizados próximos à interface líquido-vapor, e a água, utilizada como meio de reação e solvente/diluyente, sendo utilizada como água quente comprimida entre 100 °C e 250 °C (100 °C < THTC <250 °C) conforme relatado em outros estudos [52].

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DA H₂O NOS ESTADOS SUBCRÍTICO E SUPERCRÍTICO

4.2.1 Densidade e Viscosidade da H₂O

A água no seu estado supercrítico e/ou subcrítico, ou mesmo como fluido comprimido quente é considerada como um solvente verde e um meio de reação utilizado em muitas aplicações incluindo a síntese de materiais, bioenergia, conversão termoquímica de biomassa, ou tratamento de resíduos [55-56, 58].

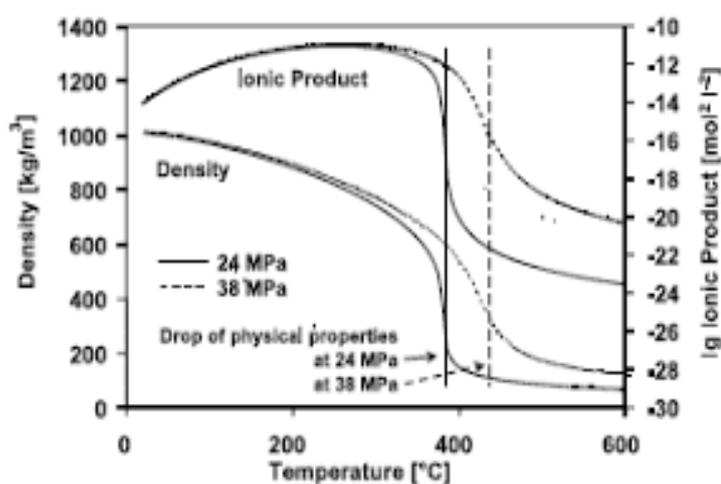
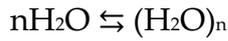


Figura 10 - P-T e diagramas KW-T de H₂O mostrando o estado supercrítico e subcrítico e o líquido compressível H₂O [59].

A densidade e o produto iônico da água apresentam mudanças drásticas próximas ao ponto crítico, principalmente [52, 59], conforme mostrado na Figura 10. Observa-se uma queda drástica na densidade e no produto iônico para os isobares de 24 MPa e 374 °C [59]. Além disso, próximo ao ponto crítico da água, tanto a viscosidade quanto a constante dielétrica diminuem, apresentando uma queda enquanto a auto dissociação aumenta substancialmente [55-56].

4.2.2 Produto Iônico da H₂O

A ionização da água é representada pelas reações de equilíbrio dadas pelas equações (1) e (2), ou seja, na água, 02 (duas) moléculas de água reagem, em condições de estado favorável (T, P), produzindo um íon hidrônio (H₃O⁺) e um íon hidróxido (OH⁻), equação (3) [60-61].



(1)



(2)



(3)

O produto iônico da água K_W ($K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$, at 25 °C) é determinado a partir dos números das partículas N_i de todos os aglomerados iônicos i , de acordo com a equação (4).

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \frac{\sum_i n_i(\text{H}_3\text{O}^+)n_i(\text{OH}^-)N_i^2}{V^2}$$

(4)

Onde $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ é o número de íons hidroxônio (H_3O^+), $n_i(\text{OH}^-)$ é o número de íons de hidróxido, e V^2 o volume molar [60]. O produto iônico da água expressa a capacidade da água se auto-solvar, ou seja, de catalisar a sua dissociação espontânea em íon de hidroxônio mensurável (H_3O^+) e um íon hidróxido (OH^-) [61]. O aprimoramento em K_W fornece uma extraordinária eficácia catalítica de H_2O líquida em fenômenos de dissociação iônica [60]. Conforme mostrado na Figura 11, essa capacidade pode ser atribuída às mudanças bruscas no produto iônico da água (K_W) quando a água se aproxima da região supercrítica [62-63]. Um aumento K_W , isto é, diminuiu pK_W , tornando possível realizar as reações catalisadas por ácido/base em meio H_2O supercrítico [55-56].

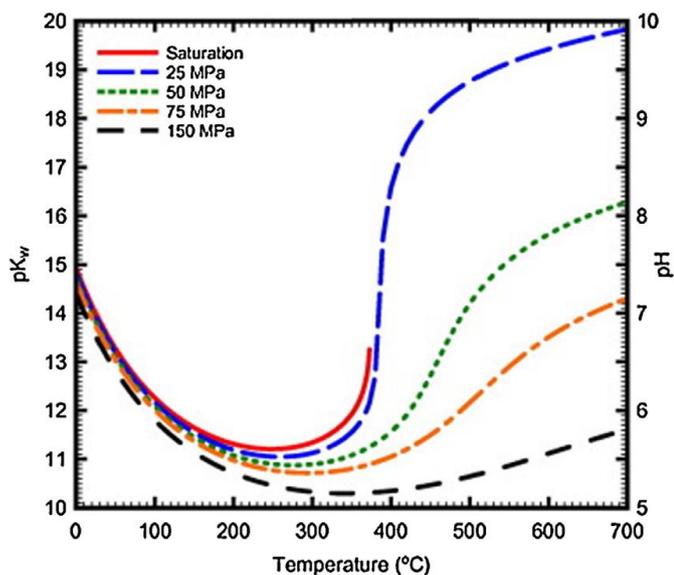


Figura 11 - Produto iônico (pK_w) e pH da H_2O em função da temperatura para o processo isobárico [63].

Neste contexto, quando o produto iônico da H_2O é elevado, a água atua como um ácido ou catalisador de base [55-56, 64-65]. Nestas condições, a reação principal é iônica. No entanto, quando o produto iônico de H_2O é baixo, as principais reações são radicais [65]. [55-56, 64-65]. Nestas condições, a reação principal é iônica. Contudo, quando o produto iônico de H_2O é baixo, as principais reações são radicais [65]. Perto do ponto crítico do H_2O , tanto as reações iônicas como as radicais ocorrem e compete uma com a outra. Abaixo do T_c (temperatura crítica), a taxa de reações iônicas aumenta com a temperatura até que o T_c seja alcançado.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 METODOLOGIA

O fluxograma do processo ilustrado na Figura 12 resume a metodologia aplicada, descrita em uma sequência lógica de ideias, métodos químicos e procedimentos para analisar a composição química dos principais compostos na fase líquida por HTC de caroços de açaí.

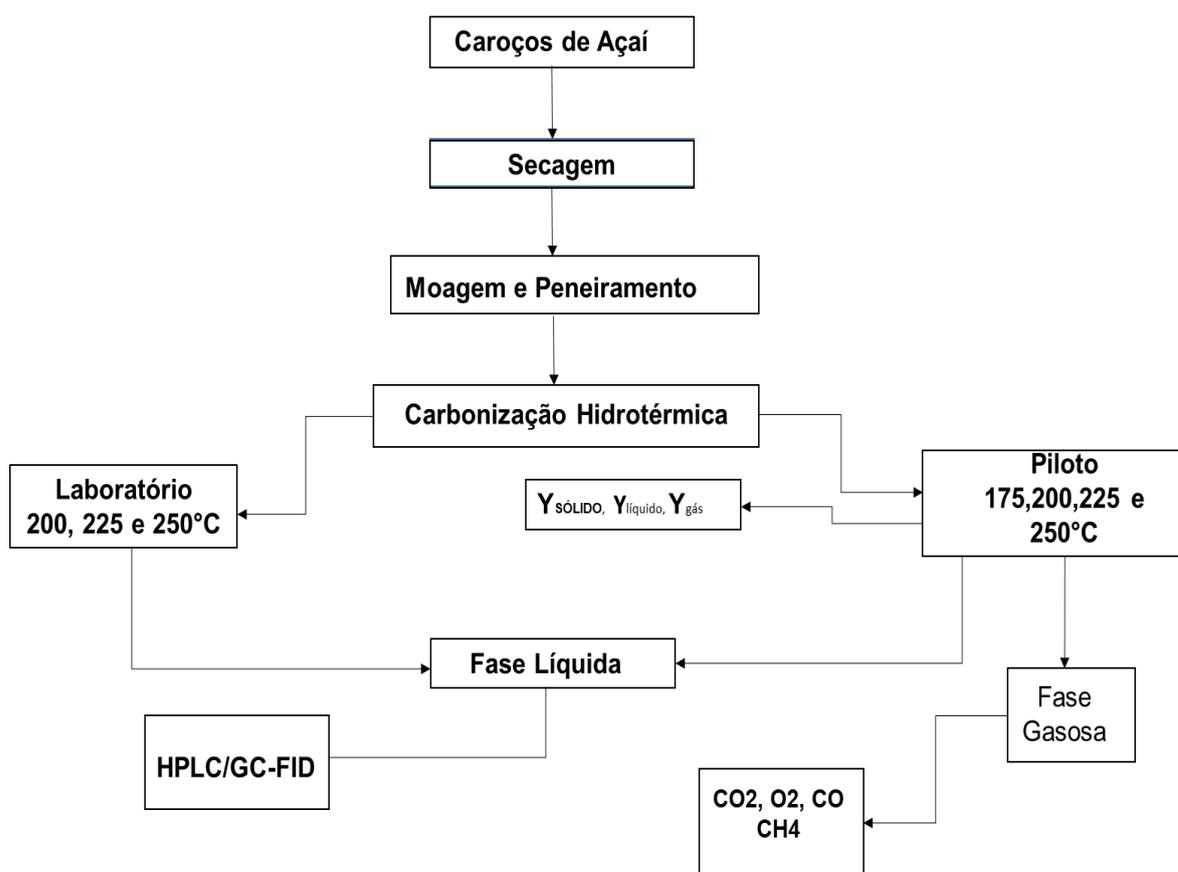


Figura 12 - Fluxograma do processo de carbonização hidrotérmica dos caroços de açaí obtido em escala de laboratório e piloto.

Inicialmente os caroços de açaí foram coletados, e em seguida, foram submetidos aos pré-tratamentos de secagem, seguidos de moagem e peneiramento. O HTC foi realizado nas escalas de laboratório e piloto para investigar a influência das temperaturas (175, 200, 225, 250 °C) e da relação biomassa-água (1:10, 1:15, 1:20) nos rendimentos de *hidrochar*, H₂O e gás, bem como sobre a composição química na

fase líquida. Por fim, foi investigada a influência das escalas de produção na composição dos principais compostos (Furfural, HMF, Fenóis, Catecol, Guaiacol, HCOOH, etc.). A composição na fase gasosa (CH₄, CO₂, O₂, CO) foi determinada por espectroscopia de infravermelho, e a do líquido por HPLC e GC-FID.

5.1.1 Caracterização e pré-tratamento dos caroços de açaí *in natura*

Os caroços de açaí *in natura* foram coletados em estabelecimentos comerciais localizados no Bairro do Guamá, município Belém-PA [12]. Em seguida os caroços foram submetidos a um processo de secagem em estufa térmica a 105°C, cominuição em um moinho de facas e peneiramento com uma peneira de 18 Mesh [12]. Posteriormente, as sementes foram caracterizadas por análises físico-químicas como teor de umidade (AOAC 935.29), matéria volátil (ASTM D 3175-07), teor de cinzas (ASTM D 3174-04), carbono fixo (ASTM D6316-09), lípidios (AOAC 963.15), proteínas (AOAC 991.20) [12], fibras de acordo com a literatura [48], e lignina insolúvel pelo método modificado de Klason [49]. Foi determinada também a composição elementar (C, H, N, S) da fase sólida dos caroços de açaí. A figura 13 mostra os caroços de Açaí após secagem, cominuição e peneiramento [caroços + Fibras (a); caroços + Fibras (b); e caroços peneirados + Fibras (c)]. A figura 13 mostra (c) os experimentos do HTC realizados com caroços peneirados + fibras.



Figura 13 – Amostras obtidas após secagem, moagem e peneiramento dos caroços de Açaí [caroços + Fibras (a); caroços cominuídos + Fibras (b); e caroços Peneirados (c)].

5.2 APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 Aparato e procedimentos experimentais na escala piloto

O aparato experimental na escala piloto está ilustrado na Figura 14. Foi utilizado um reator de aço inoxidável com tanque agitado cilíndrico de 18,875 L (Parr, EUA, Modelo: 4555), com diâmetro interno de 24,13 cm e altura de 41,275 cm. O reator contém um sistema de agitação com um motor agitador de $\frac{3}{4}$ hp e 02 impulsores (ID = 13,335 cm) com 6 lâminas, um aquecedor de cerâmica de 3 zonas de 4500 W, um controlador modular (Parr, EUA, Modelo: 4848), 02 termopares tipo J dentro de um reservatório térmico. O reator opera em no máximo 131 bar e 350 ° C [14]. Os experimentos foram realizados no Instituto ATB-Potsdam na Alemanha.



Figura 14 - Reator de aço inoxidável com tanque agitado em escala piloto de 18,925 L (Parr, EUA, Modelo: 4555).

O processo hidrotérmico dos caroços secos de Açaí foi realizado com água quente comprimida as temperaturas de 175, 200, 225, e 250 °C, 240 minutos, relação biomassa/água de 1:10, e a 250 °C, 240 minutos, e relações biomassa/água de 1:10, 1:15, e 1:20, como descritos por [14]. Foram pesadas aproximadamente 600 g de caroços de açaí secos. Em seguida, 6000 g de água destilada foram introduzidos no reator. As temperaturas de operação (175, 200, 225 e 250 ° C) foram definidas para uma taxa de aquecimento de 2,0 °C/min. O tempo de reação foi calculado a partir do momento em que o reator atinge o ponto de ajuste de temperatura “*set point*” (τ_0). Em

seguida, o reator resfriou até a temperatura ambiente e os produtos da reação foram separados inicialmente por ação do campo gravitacional abrindo uma válvula no fundo do reator e coletando a fase aquosa, sendo a massa do líquido determinada por análise gravimétrica. Em seguida, a fase sólida ainda com teor de umidade foi seca a temperatura de 105 °C durante 24 h, e a massa de sólidos secos e a água foram determinadas gravimetricamente. As amostras de sólidos úmidos, fase líquida e a fase sólida seca foram armazenadas para posteriores análises físico-químicas.

5.2.2 Aparato e procedimentos experimentais na escala laboratorial

Foi utilizado um reator de aço inoxidável com tanque agitado cilíndrico à escala laboratorial de 1,0 L (Par, EUA, Modelo: 4577), com diâmetro interno de 9,525 cm e 15,748 cm, pesa 7,257 kg. O reator contém um sistema de agitação mecânica com um motor agitador de ¼ hp, torque de 1,81 Nm e 02 impulsores (ID = 5,08 cm) com 6 lâminas, um aquecedor móvel de cerâmica de 2800 W, um controlador modular (Par, EUA, Modelo: 4848), 02 termopares tipo J dentro de um poço térmico, operando a no máximo 345 bar e 500 ° C. O aparato experimental está ilustrado na figura 15.



Figura 15 - Reator de aço inoxidável na escala piloto de 1,0 L (Parr, EUA, Modelo: 4577).

O processo hidrotérmico dos caroços de açaí secos foi realizado com água quente comprimida a 200, 225, e 250 °C, 240 minutos, relação biomassa/água de

1:10. Inicialmente, foi determinada a umidade do sólido e foi calculada a massa de água com base no sólido seco, 73,50 g de sólido com 25% (massa/massa) de umidade adicionada a 532,82 g de água destilada e desionizada foram introduzidas no reator. As temperaturas de operação (200, 225, e 250 °C) foram definidas para uma taxa de aquecimento de 2,0 °C/min. O tempo de reação foi calculado a partir do momento em que o reator atinge a temperatura de *set point* (τ_0). Em seguida, o reator resfriou até atingir à temperatura ambiente. Os produtos obtidos na reação, fase sólida úmida desidratada e uma fase líquida, foram determinados gravimetricamente. Adiante, a fase sólida úmida foi seca a 105 °C durante 24 h. O volume de gás e a sua composição foram determinados, conforme [14]. As amostras dos sólidos úmidos desidratados, a fase líquida e fase sólida seca, foram armazenadas para posterior análise físico-químicas.

5.2.3 ANÁLISE COMPOSICIONAL DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

5.2.4 Análise CG/MS da fase aquosa

A análise composicional dos derivados de celulose/hemicelulose seletiva presentes na fase aquosa obtida no processo, incluindo ácidos carboxílicos C₂-C₆ de cadeia baixa (CH₃-COOH, CH₃-CH₂-COOH, CH₃-CH₂-CH₂-COOH, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-COOH), e álcoois (CH₃-OH, CH₃-CH₂-OH, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH) foi determinada com um GC (Agilent Technologies, USA Model): 7890A), equipado com um detector FID e um amostrador automático (Agilent Technologies, EUA, Modelo: 7890A) [14].

O CG-MS é composto por um capilar 30m×0,32mm ID fase de polietilenoglicol ácido cruzado abre coluna tubular (Macherey-Nagel, Alemanha, Modelo: Permabond FFAP) revestido com 0,5 µm (100% polietilenoglicol 2-nitrotereftalato) [14]. Inicialmente, foram pesados 5,0 g e introduzida dentro de um vidro de centrifugação. Posteriormente, 1,0 mL de Carrez I (C=0,3 mg/mL, sulfato de zinco ou solução aquosa de acetato de zinco), 1,0 mL de Carrez II (C=0,15 mg/mL, solução aquosa de hexacianoferrato de potássio (II)), 0,5 mL de ácido fosfórico 85%-, e 2,5 mL de desionizador H₂O foram misturados e introduzidos no interior do vidro de centrifugação, dando um fator de diluição de 2,0.

Posteriormente, a amostra foi centrifugada a 5000 rpm durante 10 min em uma centrífuga de modelo (Andreas Hettich GmbH & Co, Alemanha, Modelo: Rotina 35R), sendo 2,0 mL do sobrenadante filtrado diretamente no auto-samplificador utilizando um único filtro de seringa modelo (Sartorius, Alemanha, Modelo: Minisart® NML Plus). Hélio 99,99% (vol./vol.) usado como gás de transporte (3 mL/min, 13,7 psi), ar sintético (300 mL/min) e H₂ (3,0 mL/min) usado como meio de combustão, e N₂ (25 mL/min) como gás de maquilhagem [14]. 1 µL amostra foi injetada, a uma taxa de divisão de 1/20, no seguinte programa de temperatura.

A temperatura utilizada do injetor e do detector foi de 493 K e 573 K, respectivamente. A temperatura inicial do forno foi de 333 K. Posteriormente, o forno foi aquecido a 15 K/min para 483 K, sendo mantido a 483 K durante 1,0 min [14]. Uma curva de calibração foi produzida utilizando soluções padrão de ácidos carboxílicos de cadeia baixa (ácido acético 0,5-8,0 g/L, ácido acético propiónico 0,2- 6,4 g/L, ácido acético i-butírico 0,1-0,8 g/L, ácido n-butírico ácido acético 0,25-2,0 g/L, ácido i-valérico 0,1-0,8 g/L, ácido n-valérico 0,1-0,8 g/L, ácido n-caprílico 0,1-0,8 g/L) e álcoois (etanol 0,2-1,6 g/L, propanol 0,2-1,6 g/L). Para converter os picos dos cromatogramas em ácido acético equivalente (HAc) (g/L), a massa molar de todos os ácidos carboxílicos de cadeia baixa foi dividida pela massa molar do ácido acético dando 1, 1,23, 1,47, 1,70, 1,93, e a soma realizada [14].

5.2.5 Análise por HPLC da fase aquosa

A análise seletiva fenólica (fenol, cresol, catecol, e guaiacol) e aldeídos (furfural e HMF) derivados da celulose/hemicelulose derivada da celulose (Dionex Corporation, USA, Modelo: ICS-3000), foi realizada com um HPLC (Dionex Corporation, USA, Modelo: ICS-3000), equipado com um detector UV-vis, utilizando 50% (vol./vol.)) com mistura de H₂O desionizado e acetonitrilo como eluente, e uma coluna analítica de fase estacionária de sílica gel ultra-puro (100mm×0,3mm ID) com uma pré-coluna (5mm×0,3mm ID) (Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH, Alemanha, Modelo: Eurosphere II C18 P), e os procedimentos descritos adiante. Inicialmente, as amostras líquidas foram diluídas na proporção de (1:10) e depois, filtradas diretamente para o HPLC utilizando um único filtro de seringa (Neolab, Alemanha, Modelo: PTFE 0.2 µm,

25mm ϕ). O caudal de eluente era de 1 mL/min, e a temperatura da coluna 296 K, sendo o detector fixado em 280 nm.

5.2.6 Fase Gasosa

O volume de gás, desgaseificado a 25 °C e 1,0 atmosfera, foi medido com um caudalímetro de gás (Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co KG, Alemanha, Modelo: TG 05/5), enquanto que o analisador de gás infravermelho (Geotechnical Instruments LTD, Reino Unido, Modelo: GA2000), foi utilizado para determinar a composição volumétrica de produtos gasosos [14]. Para calcular as frações molares dos componentes da fase gasosa, primeiro calculou-se o volume produzido por cada um dos seguintes gases, CO₂, O₂, CH₄ e CO por diferença em relação ao total. O volume total de gás produzido foi obtido pelo fluxômetro de gás, V_{Gas}^{exp} . A composição volumétrica dos gases foi obtida por meio do analisador de infravermelhos.

$$C_{CO_2}[\%Vol.] = \frac{V_{CO_2}}{V_{Gas}^{exp}} \quad (5)$$

$$C_{O_2}[\%Vol.] = \frac{V_{O_2}}{V_{Gas}^{exp}} \quad (6)$$

$$C_{CH_4}[\%Vol.] = \frac{V_{CH_4}}{V_{Gas}^{exp}} \quad (7)$$

$$C_{CO}[\%Vol.] = 100\% - \sum (C_{CO_2} + C_{O_2} + C_{CH_4}) \quad (8)$$

A massa do gás foi obtida utilizando a densidade do respectivo componente a 25 °C e 1 atm e as frações molares calculadas onde $i = CO_2, O_2, CH_4$ e CO . $M_i = V_i * \rho_{i,25^\circ C-1.0 atm}$ (9)

$$\omega_i = \frac{n_i}{n_T} \quad (10)$$

$$n_T = \sum (n_{CO_2} + n_{O_2} + n_{CH_4} + n_{CO}) \quad (11)$$

5.2.7 Balanço de massa do estado estacionário por carbonização hidrotérmica

Os rendimentos dos produtos de reação (fases sólida, líquida e gasosa) foram determinados pela aplicação do princípio de conservação de massa dentro do reator do tanque agitado, operando em modo descontínuo, sistema termodinâmico fechado, produz as seguintes equações:

$$M_{Reator} = M_{alimentação} + M_{H_2O}$$

(12)

$$M_{Reator} = M_{SP} + M_{LP} + M_{Gas}$$

(13)

$$M_{LP} = M_{H_2O(S)} + M_{Hydrolysis(R)} + M_{H_2O(R)}$$

(14)

Onde $M_{Alimentação} = M_{Açai}$ é a massa de açai, $M_{H_2O(S)}$ é a massa de solvente/diluyente (H₂O), M_{SP} é a massa da fase sólida (*hidrochar*), M_{Gas} é a massa do gás, $M_{Hydrolysis(R)}$ é a massa de celulose/hemicelulose e dos produtos de reação derivados da lignina dissolvidos na fase aquosa, $M_{H_2O(R)}$, a massa de H₂O produzida durante o processo de reação. O desempenho do processo foi avaliado por meio do cálculo dos rendimentos dos produtos obtidos (sólido e líquido) nas reações e são definidas pelas equações (15) e (16).

$$Rendimento_{SP}(\%) = \frac{M_{SP}}{M_{Açai}} \times 100$$

(15)

$$Rendimento_{LP}(\%) = \frac{(M_{LP} - M_{H_2O(S)})}{M_{Açai}} \times 100$$

(16)

O rendimento da fase gasosa foi calculado por diferença e definida pela equação (17).

$$Rendimento_{Gas}(\%) = \frac{(1 - (M_{SP} + M_{LP} - M_{H_2O(S)}))}{M_{Açai}} \times 100$$

(17)

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO DOS CAROÇOS DE AÇAÍ

6.1.1 Balanço de massa, condições operacionais, rendimento dos produtos obtidos no processo

I. Influência da temperatura no rendimento dos produtos obtidos no processo

Os balanços de massa, parâmetros operacionais e rendimentos dos produtos obtidos na reação de processamento hidrotérmico de caroços de Açaí nas temperaturas a 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, em escala piloto, estão descritos no Quadro 1.

Parâmetros de Processo	Temperatura [°C]			
	175	200	225	250
Massa dos Caroços de Açaí [g]	300.00	299.82	299.98	300.16
Massa de H ₂ O [g]	2997.60	3000.20	3001.30	2999.90
Velocidade de Agitação Mecânica [rpm]	90	90	90	90
Temperatura Inicial [°C]	30	30	30	30
Taxa de Aquecimento [°C/min]	2	2	2	2
Tempo de Processo [min]	240	240	240	240
Massa de lama [g]	3252.20	3240.20	3216.50	3167.40
Volume de Gas [mL], T = 25 °C, P = 1 atm	0	5290	5590	7470
Massa de Gas [g]	0	7.564	8.231	11.408
Perdas no Processo (I) [g]	45.40	59.82	84.78	132.66
Massa de entrada de lama (prensagem) [g]	3252.20	3240.20	3216.50	3161.70
Perdas no Processo (II) [g]	0.00	0.00	0.00	5.70
Massa da Fase Líquida [g]	2638.53	2615.56	2637.97	2556.96
Massa úmida de Hidrochar[g]	588.10	587.37	557.61	591.29
Perdas no Processo (III) [g]	25.57	37.27	20.92	13.41
Massa seca de hidrochar [g]	160.16	118.53	113.052	111.092
(Mass da fase líquida + Σ Perda de Processo + Massa Úmida de Hidrochar - Massa Seca (de Hidrochar – Massa de Gas) [g]	3137.44	3173.926	3179.997	3177.52
Perdas no Processo (I + II + III) [g]	70.97	97.09	105.70	151.77
Massa de Líquido Reação [g]	139.84	173.726	178.697	177.62
Rendimento de Hidrochar [m/m.%]	53.39	39.534	37.686	37.011
Rendimento da Fase Líquida [m/m.%]	46.61	57.943	59.570	59.188
Rendimento de Gas [wt.%]	0.000	2.523	2.744	3.801

Tabela 1 – Balanço de massa, condições operacionais do processo, e rendimentos de produtos sólidos, líquidos e gasosos obtidos por processamento hidrotérmico dos caroços de Açaí com H₂O quente comprimida nas temperaturas de 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, na escala piloto

A Figura 16 mostra o efeito da temperatura sobre o rendimento dos produtos obtidos nas reações de processamento hidrotérmico de caroços de Açai *in natura* com H₂O quente comprimida as temperaturas de 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min e relação biomassa/água de 1:10. Foi utilizado uma função exponencial para calcular a regressão dos rendimentos dos produtos obtidos na reação, correlacionando bem os dados experimentais para as fases sólida e líquida, com r² (R-Quadrado) entre 0,996 e 0,998. O rendimento de sólidos mostrou um comportamento de decaimento exponencial de primeira ordem suave, enquanto o das fases líquida e gasosa um crescimento exponencial de primeira ordem suave. A 175 °C ocorre a carbonização hidrotérmica, pois o principal produto da reação é um sólido [15]. A partir de 200 °C ocorre a liquefação hidrotérmica, pois os produtos da reação primária são líquidos [15]. Os rendimentos de *hidrochar* estão de acordo com os encontrados na literatura para palha de centeio [16], folhas de eucalipto [17], palha de milho [14], bagaço de cana [18]; e palha de milho [19].

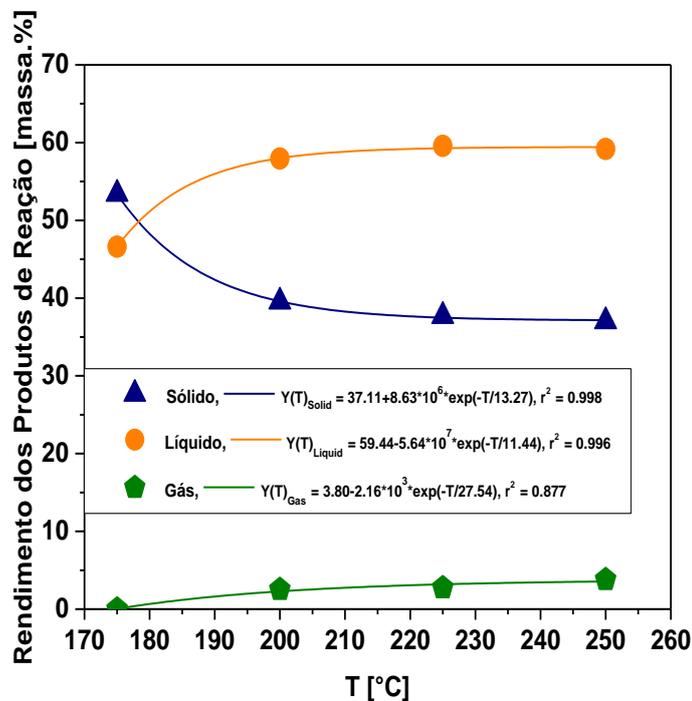


Figura 14 - Efeito da temperatura no rendimento dos produtos de reação do processamento hidrotérmico dos caroços de açai *in natura*.

A composição centesimal dos caroços de Açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) [12], mostrou 40,29% (m/m) de celulose, 5,5% (m/m) hemicelulose, 4,0% (m/m) lignina, 29,79% fibras, bem como 6,25% (m/m) proteínas, 0,61% (m/m) lípidos, 10,15% (m/m) umidade, 0,5% (m/m) matéria volátil, 0,83% (m/m) carbono fixo, e 0,15% (m/m) cinzas. A composição centesimal das fibras de Açaí in natura, mostrou 41,37% (m/m) de celulose, 11,54% (m/m) de hemicelulose, 40,25% (m/m) de lignina, 1,96% de cinzas, e 8,88% de umidade, como identificado por Tavares *et. al.*, [7].

Baseado no fato de que 61,25% (massa) de celulose e 15% (massa) de lignina se decompõem a 200 °C, 24 horas, na relação biomassa/água de 1:10, de acordo com Falco *et. al.*, [16], e que 5,0% (massa) de lipídios e 72% (massa) de proteínas se decompõem a 350 °C, 90 min, relação biomassa/água de 1: 5,7, de acordo com Teri *et.al.*, [20], que a hemicelulose degrada 65% (massa) por fator de gravidade entre 4,5 e 5,0, conforme relatado por Borrero-López *et. al.*, [21], e que aproximadamente 50% (massa) das fibras de algodão se decompõem a 210 °C, 8,0 horas, razão biomassa/água de 1:41, conforme relatado por Zhang *et.al.*, [22], pode-se realizar um balanço de massa centesimal para calcular a degradação de massa teórica aproximada dos caroços de Açaí a 200 °C, 2 °C/min, 240 min, e a relação biomassa/água de 1:10, usando a equação calculada de acordo com a Tabela 2. O $Y_{\text{Hidrochar/Celulose}}$ calculado pela multiplicação da percentagem de celulose na composição centesimal dos caroços de Açaí pela fração de celulose não degradada ($Y_{\text{Hidrochar/Celulose}} = 40.29\% \cdot (100-61.25)/100 = 15.6124\%$), como resumido na Tabela 2.

$$Y_{\text{Hidrochar}} = \sum Y_{\text{Hidrochar/Celulose}} + Y_{\text{Hidrochar/Lignina}} + Y_{\text{Hidrochar/HemiCelulose}} + Y_{\text{Hidrochar/Proteinas}} + Y_{\text{Hidrochar/Lipidios}} + Y_{\text{Hidrochar/Fibras}}$$

(18)

O rendimento do *hidrochar* é muito próximo do valor experimental de 39,534% (m/m), mostrando um desvio de 2,51%, se o rendimento do $Y_{\text{Hidrochar/Fibras}}$ for calculado com base na decomposição da celulose, lignina e hemicelulose ($Y_{\text{Hidrochar/Fibras}} = 16.17\%$), e 5.68%, se o rendimento do $Y_{\text{Hidrochar/Fibras}}$ for calculado com base na decomposição das fibras ($Y_{\text{Hidrochar/Fibras}} = 14.895\%$). Além disso, a quantidade calculada de fibras de caroços de Açaí [29,79% (massa)] degradadas a 200 °C, 240 min, e a relação biomassa/água de 1:10 foi de 16,17% (massa/massa), dando uma

percentagem de degradação de 54,28%, muito próxima dos resultados relatados por Zhang *et. al.*, [22], que afirmaram que aproximadamente 50% (massa/massa) das fibras de algodão decompõem-se a 210 °C, 8,0 horas, relação biomassa/água de 1:41.

	Composição Centesimal [massa/massa%]	Decomposição					
		Celulose [massa/massa%]	Lignina [massa/massa%]	Hemicelulose [massa/massa%]	Proteínas [massa/massa%]	Lípidios [massa/massa%]	Fibras [massa/massa%]
		61.25	15.00	65.00	72.00	5.00	50.00
Caroços de Açai [12]							
Celulose	40.29	15.6124					
Lignina	4.00		3.40				
Hemicelulose	5.50			1.925			
Proteínas	6.25				1.82		
Lípidios	0.61					0.5795	
Fibras	29.79						14.895
Umidade	10.15						
Material Volátil	0.50						
Carbono Fixo	0.83						
Cinzas	0.15						
Y ^{Hidrochar} /caroços [massa/massa %]	37.287	15.6124	3.400	1.925	1.820	0.5795	14.895
Fibras de açai [7]							
Celulose	41.37	16.080					
Lignina	40.25		34.213				
Hemicelulose	11.54			4.039			
Umidade	8.88						
Cinzas	1.96						
Y ^{Hidrochar} /Fibras [massa/massa %]	16.170	4.775	10.192	1.203			

Tabela 2 - Cálculo do rendimento dos *hidrochars*. Composição centesimal dos caroços e fibras de Açai *in natura* [7, 12], decomposição da celulose e lignina [16], decomposição dos lípidios e proteínas [20], decomposição da hemicelulose [21], decomposição das fibras de algodão [22]

Analisando o comportamento de decomposição térmica da celulose e da lignina relatado por Falco *et. al.*, [16], observa-se que a decomposição da celulose é quase constante entre 200°C e 240°C (38,7537,00), mostrando que a degradação/despolymerização da celulose é menor [19], enquanto a lignina perde apenas 7,5% da sua massa inicial (38.75→37.00), mostrando que a degradação/despolymerização da celulose é menos intensa [19], enquanto a lignina perde apenas 7,5% da sua massa inicial (85%→77.5%), tornando assim possível explicar as pequenas diferenças para os rendimentos da fase sólida entre 200 °C e 250 °C.

Os balanços de massa, os parâmetros operacionais e rendimentos dos produtos obtidos nas reações de processamento hidrotérmico de caroços de Açaí *in natura* a 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e a relação biomassa/água de 1:10, em escala de laboratório, estão descritos Tabela 4.

A figura 17 faz uma comparação em relação aos rendimentos dos produtos da fase sólida em função da temperatura pelo processo hidrotérmico dos caroços de Açaí *in natura* com H₂O quente comprimida a 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e uma relação biomassa/água de 1:10, nas escalas de laboratório e piloto. Observa-se, para o intervalo das temperaturas 200-250 °C, o rendimento dos produtos na fase sólida variou entre 39,53 e 37,01% (massa/massa) na escala piloto, enquanto que na escala de laboratório variou entre 41,86 e 38,31% (massa/massa), mostrando desvios entre 5,56 e 3,39% (massa/massa). O rendimento dos produtos para a fase sólida na escala de laboratório e piloto são muito próximos, mostrando que as escalas de produção tiveram pouco efeito no rendimento *hidrochar*. Uma função linear foi aplicada para regressão do rendimento de *hidrochar* em escala de laboratório, correlacionando muito bem os dados experimentais, utilizando um r^2 (R-Quadrado) de 0,999.

Parâmetros do Processo	Temperatura [°C]		
	200	225	250
Massa de caroços de Açaí [g]	73.50	73.50	73.50
Teor de Umidade dos Caroços de Açaí [massa/massa%]	25.23	25.23	25.23
Massa de H ₂ O dos Caroços de Açaí [g]	18.54	18.54	18.54
Massa de H ₂ O [g]	531.01	531.01	531.01
Velocidade de Agitação Mecânica [rpm]	90	90	90
Temperatura Inicial [°C]	30	30	30
Taxa de Aquecimento [°C/min]	2	2	2
Tempo de Processo [min]	240	240	240
Volume de Gás [mL], T = 25 °C, P = 1 atm	1395	2475	3215
CO ₂ [vol.%]	48.60	44.80	35.80
CH ₄ [vol.%]	1.90	1.20	0.60
O ₂ [vol.%]	9.20	9.90	12.10
100 - Σ (CO ₂ + CH ₄ + O ₂) [vol.%]	40.30	44.10	51.50
Massa de Gas [g]	1.94	3.57	4.70
Massa Seca de Hidrochar [g]	30.77	29.43	28.16
Massa Líquida _{Reação} [g]	34.72	36.01	36.59
Rendimento de Hidrochar [massa/massa%]	41.86	40.04	38.31
Rendimento da Fase Líquida [massa/massa%]	47.24	48.99	49.78
Rendimento do Gás [massa/massa %]	2.64	4.86	6.39

Tabela 3 – Balanços de massa, Condições e parâmetros operacionais do processo, e rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa dos produtos obtidos por processo hidrotérmico dos caroços de açaí com H₂O quente comprimida a 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, na escala de laboratório.

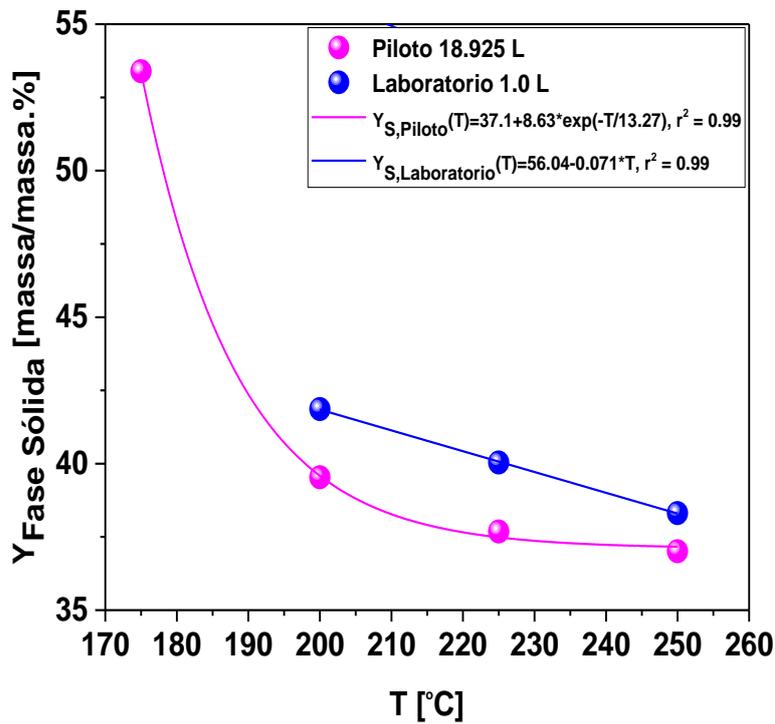


Figura 15 - Influência da temperatura no rendimento da fase sólida obtida pelo processo hidrotérmico dos caroços de Açai *in natura*, nas escalas de laboratório e piloto.

6.1.2 Influência da relação biomassa/água nos rendimentos dos produtos de reação

O Quadro 5 descreve os balanços de massa, as condições operacionais e os rendimentos dos produtos obtidos pelo processo hidrotérmico dos caroços de Açai *in natura* a 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, 1:15, e 1:20, na escala piloto.

Parâmetros do Processo	250 °C Biomassa /H ₂ O [-]		
	1:10	1:15	1:20
Massa dos Caroços de Açai [g]	300.16	300.28	300.07
Massa de H ₂ O [g]	2999.90	4502.90	6000.80
Velocidade de Agitação Mecânica [rpm]	90	90	90
Temperatura Inicial [°C]	30	30	30
Taxa de Aquecimento [°C/min]	2	2	2
Temperatura Inicial [min]	240	240	240
Massa de Lama [g]	3167.40	4696.50	6217.40
Volume do Gás [mL], T = 25 °C, P = 1 atm	7470	1240	1225
Massa do Gás [g]	11.408	1.905	1.863
Perdas no Processo (I) [g]	132.66	106.68	83.47
Massa de entrada de Lama (Prensagem) [g]	3161.70	4696.50	6209.30
Perda no Processo (II) [g]	5.70	0.00	8.10
Massa da Fase Líquida [g]	2556.96	4077.05	5663.60
Massa úmida de Hidrochar [g]	591.29	585.83	518.45
Perda no Processo (III) [g]	13.41	33.62	35.35
Massa Seca de Hidrochar [g]	111.092	102.25	96.302
(Massa da Fase Líquida + Σ Perda no Processo + Massa Úmida de Hidrochar – Massa Seca de Hidrochar – Massa de Gas) [g]	3177.52	5000.795	6210.805
Perda no Processo (I + II + III) [g]	151.77	140.30	126.92
Massa Líquida _{Reação} [g]	177.62	196.125	202.535
Rendimento do Hidrochar [massa/massa%]	37.011	34.051	32.093
Rendimento da Fase Líquida [massa/massa%]	59.188	65.315	67.286
Rendimento do Gás [massa/massa%]	3.801	0.634	0.621

Tabela 4 - Balanços de massa, Condições e parâmetros operacionais do processo, e rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa dos produtos obtidos por processo hidrotérmico dos caroços de açai com H₂O quente comprimida a 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, 1:15, e 1:20, na escala piloto.

O efeito da relação H₂O/Biomassa nos rendimentos dos produtos (sólidos, líquidos e gasosos) obtidos pelas reações hidrotérmicas dos caroços de Açai *in natura*, ilustrado na Figura 18 e a comparação dos rendimentos de *hidrochars* com dados similares aos encontrados na literatura, está ilustrado na Figura 12.

A 250 °C a liquefação hidrotérmica é dominante, uma vez que os principais produtos de reação formados são líquidos [15]. Para os rendimentos dos produtos de reação, ilustrados na Figura 11, foi aplicado uma função de regressão dose-resposta, com r² (R-Squared) entre 0,97 e 0,99.

O rendimento do *hidrochar* é muito próximo do valor experimental de 39,534% (massa/massa), mostrando um desvio de 2,51%, se o rendimento do YHidrochar/Fibras for calculado com base na decomposição da celulose, lignina e hemicelulose (YHidrochar/Fibras = 16,17%), e 5,68%, e se o rendimento do

Y_{Hidrochar/Fibras} for calculado com base na decomposição das fibras (Y_{Hidrochar/Fibras} = 14,895%). Os rendimentos dos hidrochars diminuem com as relações H₂O/água, enquanto que da fase líquida há um aumento. Ao aumentar a relação H₂O/Biomassa, a quantidades de meios de reação (H₂O quente comprimida) aumenta, aumentando o número de íons hidrônio (H₃O⁺) e um íon hidróxido (OH⁻) dissociados dentro do sistema de reação, melhorando assim os catalisadores de reações químicas como a hidrólise e degradação de compostos orgânicos (por exemplo, despolimerização, fragmentação) sem ajuda de um catalisador [23]. De fato, de acordo com a literatura [24-25], o aumento da razão H₂O/Biomassa causa um grande impacto nas reações de hidrólise pelo processamento hidrotérmico da biomassa.

Uma compilação de dados similares sobre o efeito da razão H₂O/Biomassa sobre os rendimentos de *hidrochars* estão ilustrados na figura 19. O comportamento dos rendimentos dos hidrochars é semelhante, mostrando uma diminuição nos rendimentos dos mesmos à medida que a razão H₂O/Biomassa aumenta. Os dados para os caroços de Açaí, casca de tomate [26], caroço de azeitona [27], e palha de milho [19], sofreram regressão usando uma função dose-resposta, com um r² (R-Squared) entre 0,941 e 0,969. Os dados experimentais estão de acordo com dados similares encontrados na literatura para casca de tomate [26], caroço de azeitona [27], microalgas [28], serragem [29]; cascas de banana [30], navios de madeira [25], mas próximos da palha de milho [19], realizados a 250 °C e 4,0 h.

Analisando a figura 19, observa-se que a temperatura tem um efeito combinado na produção de *hidrochars* com razões variáveis de H₂O para Biomassa. A temperatura mais elevada (250 °C), o efeito de H₂O/Biomassa é mais intenso, desempenhando um papel importante na produção de *hidrochars*. Para temperaturas de processamento hidrotérmicos baixas, o efeito da H₂O-para-Biomassa no rendimento *hidrochar* é secundário, como relatado por [26].

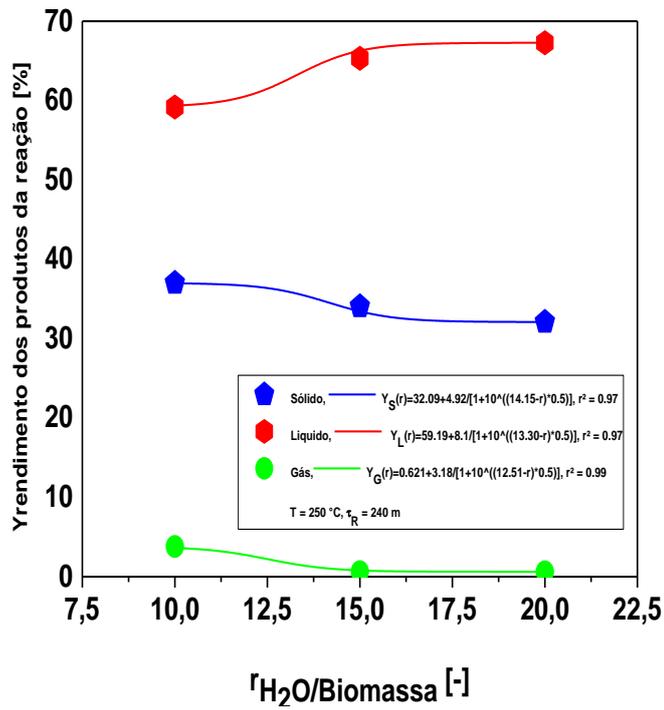


Figura 16 - Efeito da relação H₂O/Biomassa nos rendimentos dos produtos obtidos na reação.

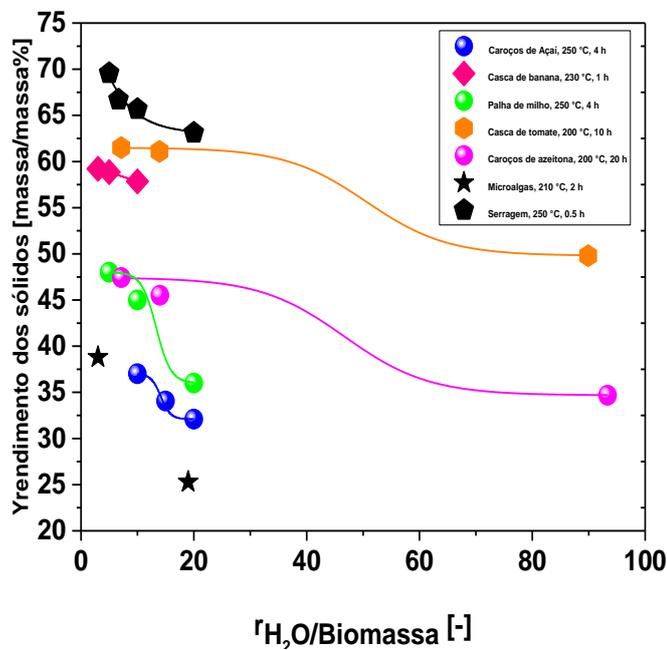


Figura 19 - Comparação da produção de *hidrochars* com dados similares encontrados na literatura [19, 26-29].

6.1.3 Composição química do gás produzido na reação

I. Influência da temperatura na composição química dos produtos obtidos na reação com gás

O volume de gás desgaseificado a 25 °C e 1,0 atmosfera pelo processamento hidrotérmico dos caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, em escala piloto, é apresentado na Tabela 6.

Composição [vol.%]	Temperatura [°C]			
	175	200	200	200
CO ₂ [vol.%]	0.00	44.40	51.30	60.60
CH ₄ [vol.%]	0.00	0.40	0.50	1.30
O ₂ [vol.%]	0.00	1.0	0.30	0.00
100 - Σ (CO ₂ + CH ₄ + O ₂) [vol.%]	0.00	54.20	47.90	38.10
Volume do Gás [mL]	0.00	5290	5590	7470
Volume do CO ₂ [mL]	0.00	2348.76	2867.67	4526.82
Volume do CH ₄ [mL]	0.00	21.16	27.95	97.11
Volume do O ₂ [mL]	0.00	52.90	16.77	0.00
V_{100-Σ(CO₂+CH₄+O₂)} ≈ V_{CO} [mL]	0.00	2867.18	2677.61	2846.07
Massa do Gás [g]	0.00	7.564	8.231	11.408
Massa do CO ₂ [g]	0.00	4.191	5.117	8.078
Massa do CH ₄ [g]	0.00	0.014	0.018	0.063
Massa do O ₂ [g]	0.00	0.068	0.022	0.000
Massa do CO [g]	0.00	3.291	3.074	3.267
Composição do Gas [mol.%]				
Y ^{CO₂}	0.00	0.441410	0.510306	0.603507
Y ^{CH₄}	0.00	0.004055	0.004936	0.012943
Y ^{O₂}	0.00	0.009848	0.003017	0.000000
Y^{100-Σ(CO₂+CH₄+O₂) ≈ Y^{CO}}	0.00	0.544687	0.481741	0.383550

Tabela 6 - Volume de gás e composição de produtos gasosos a 25 °C e 1,0 atmosfera por processo hidrotérmico dos caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, na escala piloto.

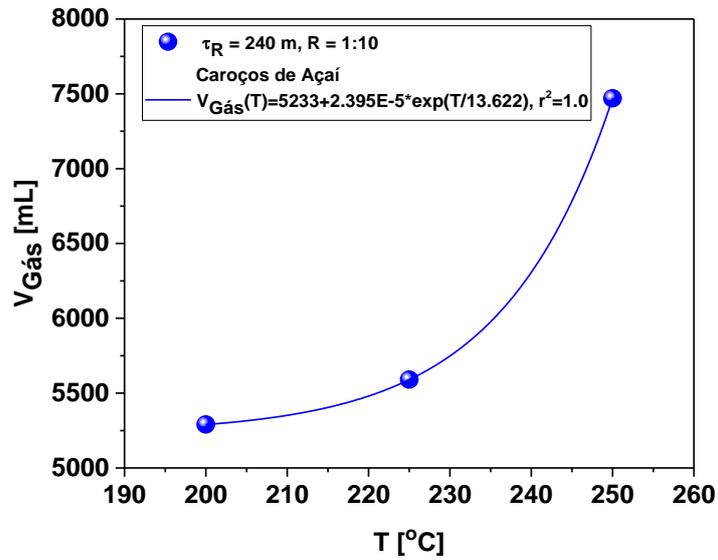


Figura 20 - Efeito da temperatura de processo no volume de gás desgasificado a 25 °C e 1,0 atmosfera.

A figura 19 ilustra o efeito da temperatura de processo no volume de gás desgasificado a 25 °C e 1,0 atmosfera e a composição volumétrica dos produtos gasosos ilustrado na figura 21. O volume de gás aumenta exponencialmente à medida que a temperatura de processo aumenta e o mesmo comportamento foi relatado para a carbonização hidrotérmica da palha de milho por Machado *et. al.* [14]. Estudos similares relataram que o volume de produtos gasosos aumenta com a temperatura [18, 31-32].

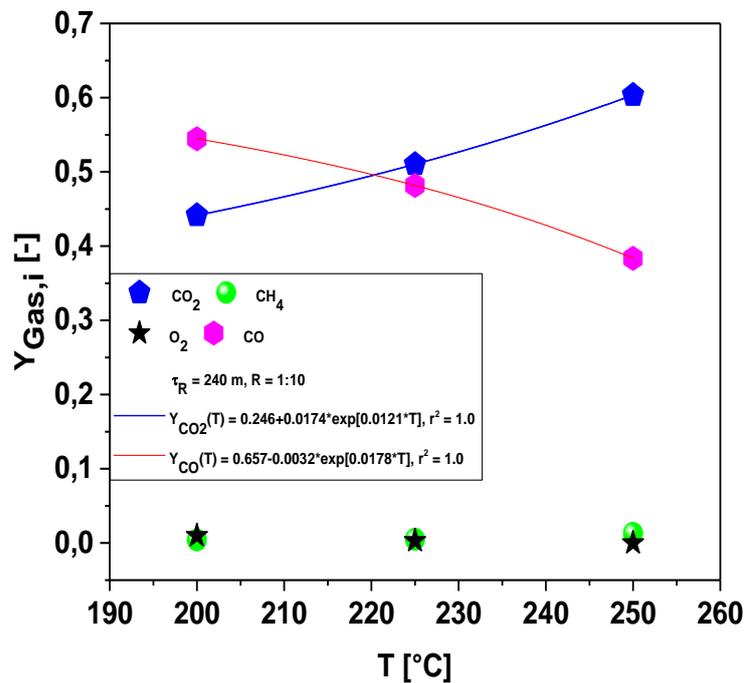


Figura 21 - Efeito da temperatura do processo na composição química dos produtos da reação gasosa, expressa em fração molar.

O analisador de gás infravermelho identificou a presença de CO₂, O₂, CH₄, e CO foi calculado por diferença [14], como resumido nas Tabelas 6, sendo o CO₂, a espécie gasosa mais abundante produzida. Isto de acordo com estudos semelhantes sobre a avaliação de produtos gasosos e composições por processamento hidrotérmico de biomassa [14, 18, 31, 33-34]. A presença de elevadas concentrações volumétricas de CO₂ na fase gasosa indica que a descarboxilação é provavelmente um dos mecanismos/percursos de reação dominantes pelo processamento hidrotérmico de caroços de *Açaí in natura*, e está de acordo com Li *et. al.*, [35]. De fato, de acordo com a literatura [36], pelo processo hidrotérmico da biomassa, ocorre a descarboxilação, produzindo CO₂, mas outras fontes podem também produzir CO₂, incluindo a decomposição do HCOOH, produzido durante a degradação hidrotérmica da celulose, e até às reações de condensação.

O efeito da temperatura sobre a composição química dos produtos de reação gasosa está ilustrado na figura 20. A fração molar de CO mostra um comportamento de decaimento exponencial suave e a fração molar de CO₂ um crescimento exponencial suave. Um aumento na concentração de CO₂ na fase gasosa pelo

processo hidrotérmico da biomassa pode ser explicado por analogia com o processo de torrefação lenta da biomassa, como relatado por Wannapeera *et al.*, [37]. Ao aumentar a temperatura do processo, os grupos funcionais do oxigênio dos caroços de Açaí são decompostos, resultando não só em maiores quantidades de gás formadas, mas também em maiores rendimentos de CO₂.

II. Influência da relação H₂O/Biomassa sobre o volume de produtos obtidos na reação a gás

O efeito da relação H₂O para Biomassa no volume de gás desgaseificado a 25°C e 1,0 atmosfera por hidrotérmico de caroços de Açaí *in natura* com H₂O quente comprimida a 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relações biomassa/água de 1:10, 1:15, e 1:20, em escala piloto, ilustradas na tabela 7 e na Figura 21. Ao aumentar a razão H₂O/Biomassa, o volume de gás esgota-se, indicando que a hidrólise pode ser o mecanismo de reação dominante [24; 38].

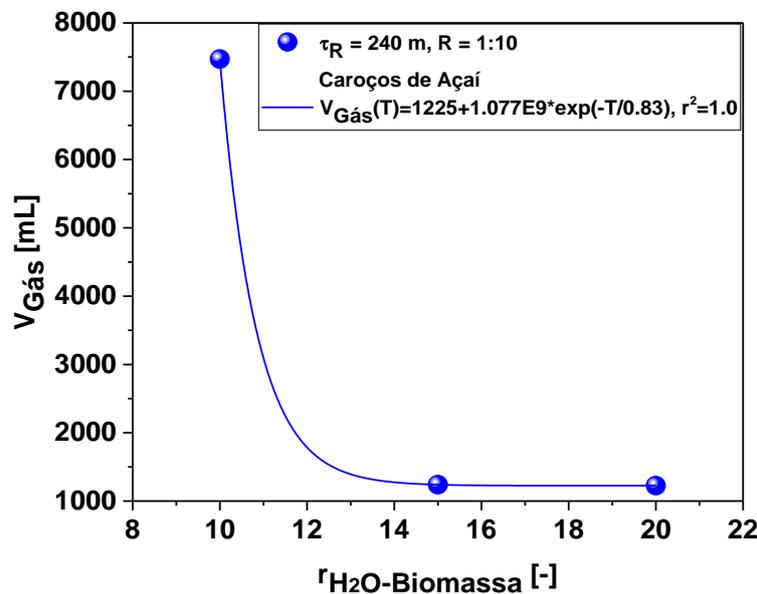


Figura 22 - Efeito da H₂O para Biomassa no volume de gás desgaseificado a 25 °C e 1,0 atmosfera pelo processo hidrotérmico dos caroços de Açaí com H₂O quente comprimida.

Composição [vol.%]	250 °C		
	Biomassa/ H ₂ O [-]		
	1:10	1:15	1:20
CO ₂ [vol.%]	60.60	63.40	59.90
CH ₄ [vol.%]	1.30	3.10	1.60
O ₂ [vol.%]	0.00	0.00	0.00
Σ (CO ₂ + CH ₄ + O ₂)	61.90	65.50	61.50
100 - Σ (CO ₂ + CH ₄ + O ₂) [vol.%]	38.10	33.50	38.50
Volume do Gás [mL]			
Volume do CO ₂ [mL]	4526.82	786.16	733.775
Volume de CH ₄ [mL]	97.11	38.44	19.60
Volume de O ₂ [mL]	0.00	00.00	00.00
V_{100 - Σ (CO₂ + CH₄ + O₂)} ≈ V_{CO} [mL]	2846.07	415.40	471.625

Tabela 7 - Volume de gás e composição de produtos gasosos a 25 °C e 1,0 atmosfera em função da temperatura por processamento hidrotérmico de caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 250°C, 2 °C/min, 240 min, e relações de biomassa/água de 1:10, 1:15, e 1:20, em escala piloto.

6.1.4 Composição química dos compostos orgânicos na fase aquosa

I. Efeito da temperatura sobre a composição química dos compostos orgânicos na fase aquosa

O efeito da temperatura no perfil de concentração dos compostos aromáticos (Furfural, HMF, Fenóis e Catecol) e ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) pelo processo hidrotérmico de caroços de Açaí, ilustrado nas figuras 23, 24, e 25, e os dados resumidos na Tabela 8.

		Temperatura [°C]			
		Piloto			
Concentração de aromáticos [mg/L]	175	200	225	250	
HMF: CAS: 67-47-0	474.8	4923	1701	24.45	
Furfural: CAS:98-01-1	96.83	227.8	119.5	5.05	
Fenol: CAS: 108-95-2	11.34	-	60.81	81.24	
Catehol: CAS: 120-80-9	63.86	-	-	193.8	
Concentração de ácidos carboxílicos [mg/L]					
Acido acético: CAS: 64-19-7	700	1280	1410	1680	
Total ácido acético (HAc)	773.2	1394	1540	1859	
Ácido propiônico: CAS: 79-09-4	90	140	160	220	
		Laboratório			
Concentração de aromáticos [mg/L]	200	225	250		
HMF: CAS: 67-47-0	4123	275	4.56		
Furfural: CAS:98-01-1	311.5	31.82	7.28		
Fenol: CAS: 108-95-2	121.2	172.5	227.99		
Catecol: CAS: 120-80-9	156.84	215.4	365.61		
Concentração de ácidos carboxílicos [mg/L]					
Ácido acético: CAS: 64-19-7	3420	3690	3810		
Total ácido acético (HAc)	3797	3996	4286		
Ácido Propiônico: CAS: 79-09-4	240	310	410		

Tabela 8 - Concentração de compostos aromáticos (HMF, furfural, fenol, catecol), ácidos carboxílicos (CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) e ácidos carboxílicos totais (HAc) em fase aquosa a 25 °C e atmosfera 1,0 por processo hidrotérmico de caroços de Açaí com H_2O quente comprimida a 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, em escalas piloto e de laboratório.

A figura 23 faz uma comparação para a concentração de HMF em água em função da temperatura por processo hidrotérmico de caroços de Açaí *in natura* com H_2O quente comprimida a 175, 200, 225, 250 °C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, em escalas de laboratório e piloto. Observa-se, para o intervalo de temperatura 175-250 °C, nas escalas piloto, que a concentração de HMF mostra uma distribuição gaussiana. No intervalo de temperatura 200-250 °C, a concentração de HMF diminui drasticamente, mostrando um comportamento de decaimento exponencial, tanto na escala piloto como na escala de laboratório, não sendo detectável a 250 °C.

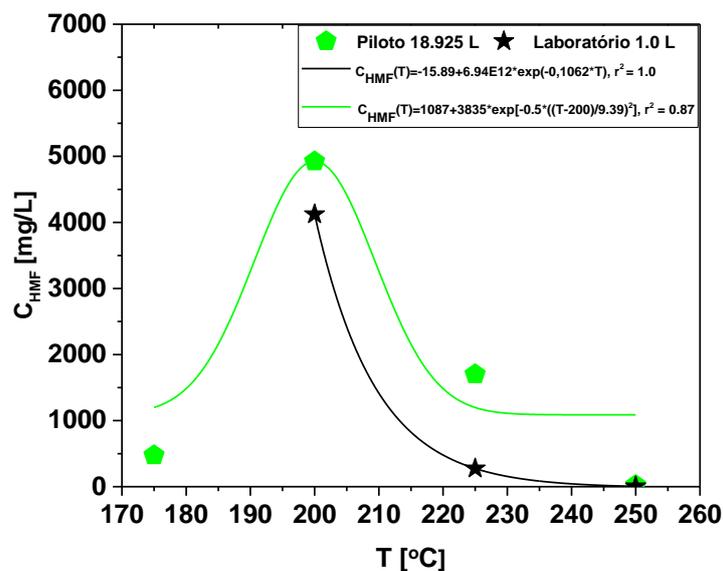


Figura 23 - Efeito da temperatura na concentração de HMF na fase aquosa por processo hidrotérmico dos caroços de Açai *in natura*, nas escalas de laboratório e piloto.

A concentração de HMF mostra o mesmo comportamento no intervalo de temperatura 200-250 °C, nas escalas de laboratório e piloto. No entanto, existe uma diferença significativa entre os valores de concentração, mostrando que as escalas de produção tiveram um grande efeito na concentração de HMF.

Ao aumentar a temperatura de processo, as concentrações de furfural, um subproduto da degradação da celulose, diminui exponencialmente, no intervalo de temperatura 200-250 °C, estando presente em concentrações muito baixas a 250°C, enquanto que as concentrações de fenóis e catecol, produtos de degradação furfural e HMF, aumentam, como mostra a figura 24.

O processo hidrotérmico de biomassa, como celulose hidrolisada, forma glicose, sendo transformada por reações de isomerização em frutose [38]. A decomposição de monossacarídeos (glucose, frutose) produz ácidos carboxílicos voláteis, dissociando-se dentro dos meios de reação, produzindo assim o íon hidrônio (H_3O^+) e aumentando o produto iônico dos meios de reação, melhorando a degradação da biomassa [38]. Os monossacárideos (glicose, frutose) também sofrem reação de desidratação e fragmentação produzindo compostos derivados do furfural (furfural, HMF), assim como ácidos e aldeídos [38]. Finalmente, à medida que a temperatura aumenta, os compostos derivados do furfural (furfural, HMF) sofrem

degradação, produzindo ácidos, aldeídos, e fenóis [38]. Neste contexto, com base no mecanismo de reação descrito por Sevilha e Fuertes [38], espera-se que, ao aumentar a temperatura do processo, as concentrações de Furfural e HMF diminuam, enquanto que as de catecol e fenóis aumentam. Os resultados estão de acordo com estudos similares relatados na literatura [14, 18, 39-41]. *Jung et al.*, [42], estudaram o mecanismo de aumento do *hidrochar* e o modelo cinético de degradação da frutose por carbonização hidrotérmica, concluindo que HMF se degrada formando *hidrochar* e H₂O (HMF → *Hidrochar* + H₂O), seguindo uma cinética de primeira ordem $\frac{d[\text{Hidrochar}]}{dt} = K * [\text{HMF}]$. Isto é, de acordo com os resultados dos rendimentos de *hidrochar* na tabela 1, ou seja, quanto maior for a concentração de HMF, maior será o rendimento de *hidrochar*.

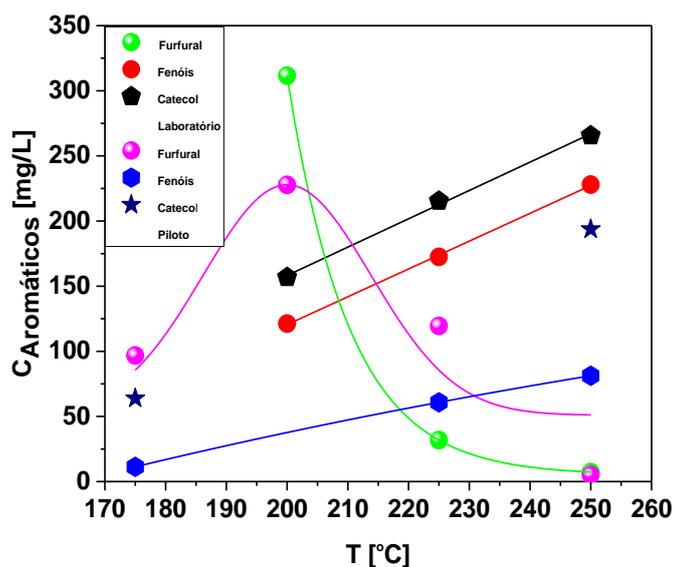


Figura 24 - Efeito da temperatura na concentração de compostos aromáticos (Fenóis, Furfural e Catecol).

A figura 25 mostra que a temperatura tem um grande efeito sobre as concentrações de ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) e ácidos carboxílicos totais (HAc) por processo hidrotérmico dos caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 175, 200, 225, 250°C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, na escala piloto. As concentrações de ácidos carboxílicos, particularmente CH₃COOOH, a mais predominante, bem como a concentração de ácidos carboxílicos totais (HAc), aumentam fortemente com a temperatura. Por processamento hidrotérmico da biomassa, os monossacárideos (glucose, frutose)

produzidos pela hidrólise da biomassa são decompostos formando ácidos carboxílicos voláteis, incluindo ácidos acéticos e propiônicos [38].

Como relatado por Hoekman *et al.*, [18, 43], e Machado *et al.*, [14], as concentrações de ácido acético e de ácidos orgânicos totais produzidos pelo processo hidrotérmico de diferentes matérias-primas de biomassa aumentam com a temperatura. Poerschmann *et al.*, [44], investigaram a distribuição dos principais compostos de massa molar médios dissolvidos na água de processo por carbonização hidrotérmica de glicose, frutose e xilose a 180, 220, e 250 °C por GC-MS e IC, relatando concentrações de ácido acético de 4560 e 3920 para degradação da glicose e frutose, respectivamente, a 220 °C e 2,0 h.

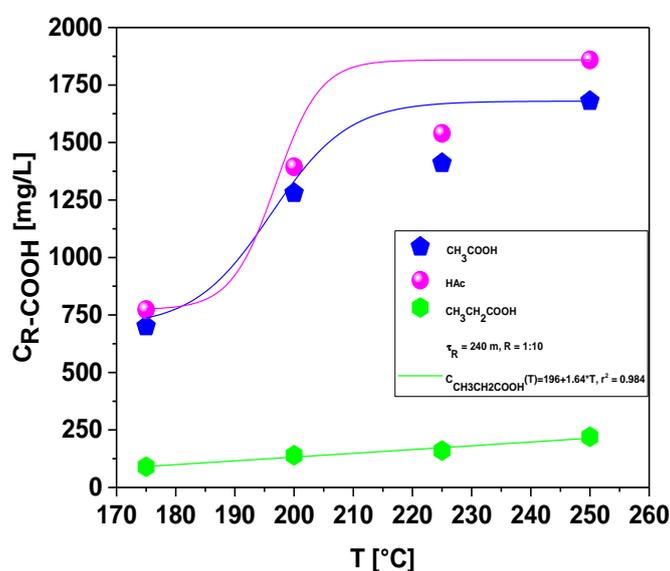


Figura 25 - Efeito da temperatura na concentração de ácidos carboxílicos (CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) e ácidos carboxílicos totais (HAc).

Sabe-se que os monossacarídeos (glicose, frutose) se decompõem, produzindo não só ácidos carboxílicos voláteis, mas também sofrem reação de desidratação e fragmentação produzindo compostos derivados do furfural (furfural, HMF). De acordo com Kabyemela *et al.*, [45], o mecanismo de reação/via de decomposição da Celobiose em H_2O sub e super crítica (300 °C/25 MPa, 350 °C/25 MPa, 350°C/40 MPa, e 400°C/40 MPa), deixa cair a sequência: hidrólise da Celobiose para formar glicose, seguida de pirólise para formar glicosil-eritrose e glicosil-glicolaldeído, que são submetidos a hidrólise para produzir eritrose + glicose/frutose e

glicol-aldeído + glicose/frutose, ou seja, glicose/frutose são produtos de reação intermediária, sendo produzidos continuamente ao longo do processo hidrotérmico.

No entanto, Hoekman *et al.*, [43], relataram que as concentrações de glicose/xilose e açúcares totais diminuem com o aumento da temperatura do processo (215, 235, 255, 275, 295 °C) de 1,02% (massa/massa) para 0,08% (massa/massa) e 1,41% (massa/massa) para 0,22% (massa/massa).), respectivamente, não sendo detectados a 275 e 295 °C, de tal forma que, pode-se supor que a degradação dos monossacáridos (glicose, frutose) não são o único mecanismo de reação para produzir ácidos carboxílicos voláteis por processo hidrotérmico de biomassa, como a glicose, de acordo com Falco *et al.*, [16], começa a ser produzida a 140 °C, atingindo o máximo a 200 °C, onde começa a decompor-se.

II. Efeito da relação biomassa/água na composição química dos compostos orgânicos da fase aquosa

O efeito da relação biomassa/água no perfil de concentração de compostos aromáticos (Furfural, HMF, Fenóis e Catecol) e ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) pelo processo hidrotérmico os caroços de Açaí, está ilustrado nas figuras 19 e 26, e os dados resumidos está na Tabela 9.

	250 °C		
	Biomassa/H ₂ O		
	[-]		
Concentração de aromáticos [mg/L]	1:10	1:15	1:20
HMF: CAS: 67-47-0	24.450	5.188	3.002
Furfural: CAS:98-01-1	5.054	2.972	2.194
Fenol: CAS: 108-95-2	81.24	81.78	89.33
Catecol: CAS: 120-80-9	195.6	193.8	185.9
Concentração de ácidos carboxílicos[mg/L]			
Ácido acético: CAS: 64-19-7	1680	1270	1070
Ácido acético total (HAc)	1859	1424	1070
Ácido propiônico: CAS: 79-09-4	220	190	20

Tabela 9 - Concentração de compostos aromáticos (HMF, furfural, fenol, catecol), ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) e ácidos carboxílicos totais (HAc) na fase aquosa a 25 °C e atmosfera 1,0 por processo hidrotérmico de caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 175, 200, 225, 250°C, 2 °C/min, 240 min, e relação biomassa/água de 1:10, em escala piloto.

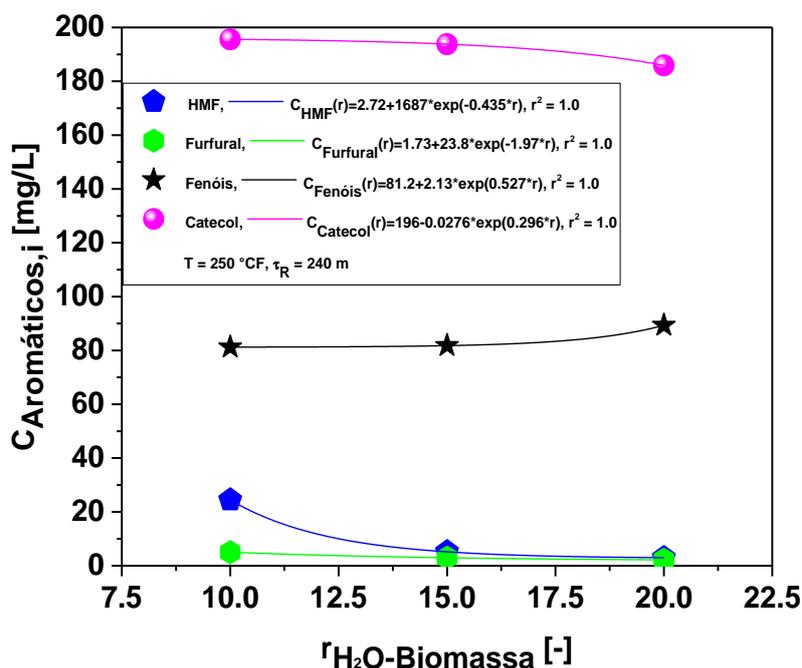


Figura 26 - Efeito da relação H₂O/Biomassa na concentração de aromáticos (Fenóis, Furfural, HMF e Catecol).

Ao aumentar a relação H₂O para Biomassa, as concentrações de furfural e HMF são muito baixas e diminuem suavemente, enquanto a de fenóis mostra um comportamento de crescimento exponencial de primeira ordem suave, como mostra a figura 25. Além disso, os ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) e os ácidos carboxílicos totais (HAc) também diminuem à medida que a razão H₂O/Biomassa aumenta, conforme figura 26.

Numa primeira análise, as figuras 26 e 27 não dizem muito, uma vez que a concentração foi medida em mg/L, de modo que, aumentando a relação H₂O para Biomassa, o volume dos meios de reação aumenta, e por isso é de esperar uma diminuição na concentração dos principais compostos orgânicos dissolvidos na água de processo, mas realizando um balanço de massa multiplicando a concentração dos principais compostos orgânicos dissolvidos na água de processo, descrito NA tabela 8, e o volume de água de processo (Massa de Fase Líquida + Perda de Processo + Massa de *Hydrochar* Úmido - Massa de *Hydrochar* Seco - Massa de Gás), descrita na tabela 3, pode ser constatado que o aumento da razão H₂O/Biomassa causou um aumento na produção em massa de produtos químicos, como ilustrado nas Figuras 28 e 29.

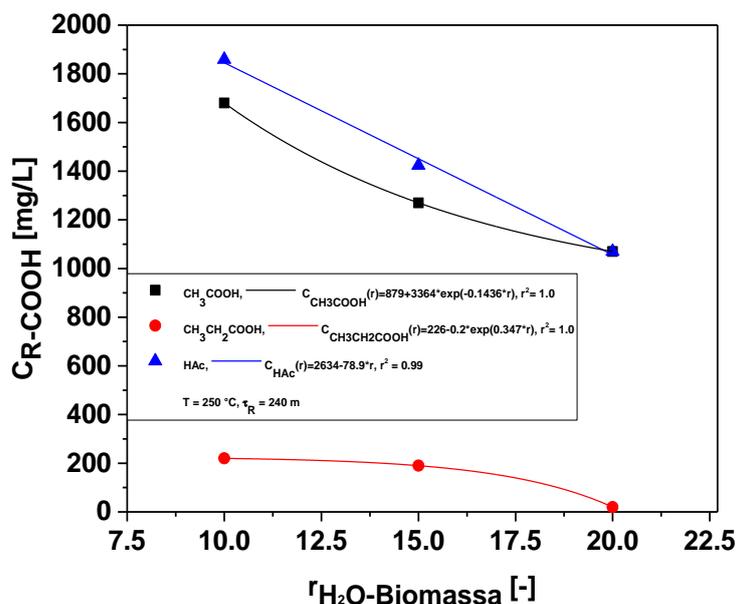


Figura 27 - Efeito da relação H₂O/Biomassa na concentração de ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) e ácidos carboxílicos totais (HAC).

De acordo com os autores [24-25], o aumento da razão H₂O/Biomassa causa um grande impacto nas reações de hidrólise pelo processo hidrotérmico da biomassa, de modo que, o resto da biomassa de celulose é hidrolisada, produzindo monossacarídeos (glucose, frutose), e a decomposição dos monossacarídeos (glucose, frutose) produz ácidos carboxílicos voláteis, particularmente ácido acético, conforme figura 29.

Pode concluir-se que a hidrólise é provavelmente o mecanismo de reação dominante, mas não o único, pelo processo hidrotérmico de caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 250 °C, 2 °C/min, 240 min, à medida que a relação biomassa/água aumenta de 1:10 para 1:20.

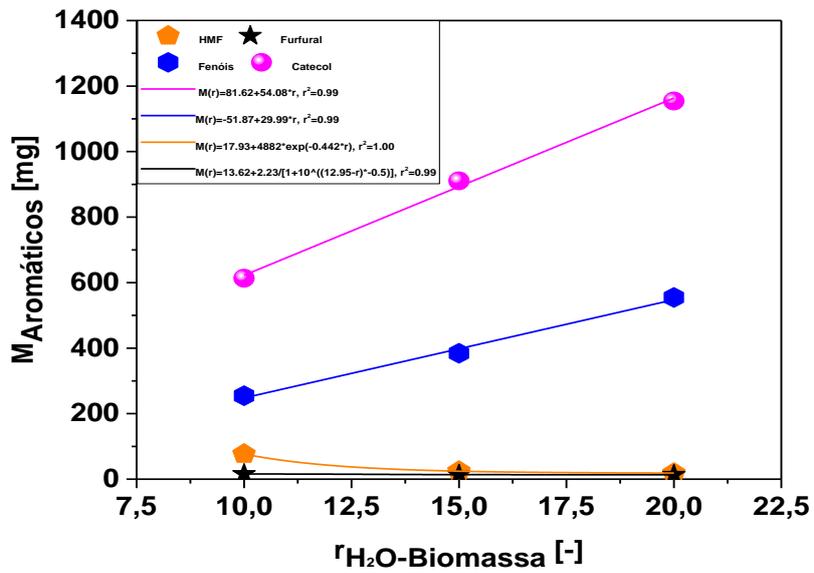


Figura 28 - Efeito da relação H₂O/Biomassa sobre a produção em massa de compostos aromáticos (Fenóis, Catecol).

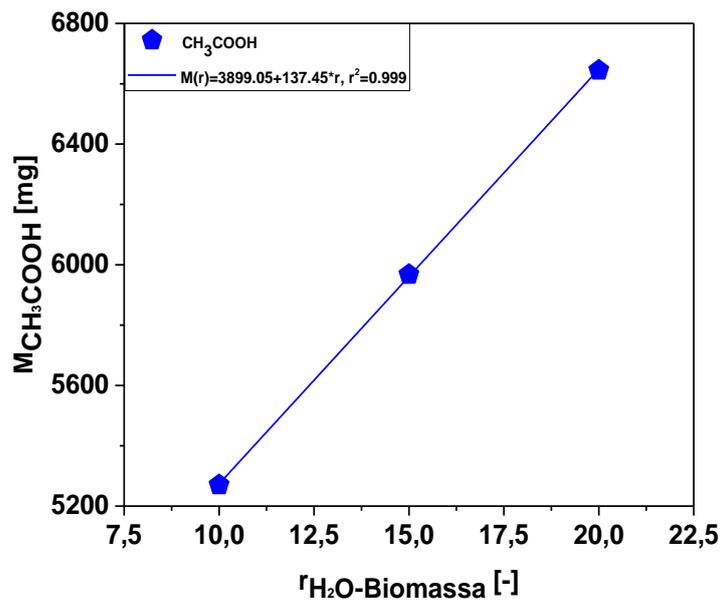


Figura 29 - Efeito da relação H₂O/Biomassa sobre a produção em massa de ácido acético (CH₃COOH).

7 CONCLUSÃO

O rendimento do *hidrochar* mostrou um decaimento exponencial de primeira ordem suave, enquanto para a fase líquida e gasosa um crescimento exponencial de primeira ordem suave [15]. A 175°C ocorreu carbonização hidrotérmica, uma vez que o produto principal de reação é um sólido, a partir de 200°C ocorre liquefação hidrotérmica uma vez que, o produto principal da reação é um líquido [15].

Com base na composição centesimal dos caroços de Açai (*Euterpe oleracea Mart.*) [12], pode-se realizar um balanço de massa centesimal para calcular a degradação de massa elementar próxima dos caroços de Açai a 200 °C, 2 °C/min, 240 min, e a relação biomassa/água de 1:10, obtendo-se para o rendimento da fase sólida 41,01% (massa/massa), muito próximo do valor experimental de 39,534% (massa/massa), mostrando um desvio de 3,73%.

Os rendimentos do *hidrochar* e do gás diminuem com a relação de H₂O para a água, enquanto que o da fase líquida aumenta. O aumento da razão H₂O/biomassa causa um grande impacto nas reações de hidrólise pelo processo hidrotérmico da biomassa.

A presença de elevadas concentrações volumétricas de CO₂ na fase gasosa indica que a descarboxilação é provavelmente um dos mecanismos/percursos de reação dominantes pelo processo hidrotérmico dos caroços de Açai *in natura*, estando de acordo com Li *et al.*, [35].

As concentrações de furfural e HMF, diminuem exponencialmente, estando presentes em concentrações muito baixas a 250 °C, à medida que a temperatura aumenta, enquanto que as concentrações de fenóis e catecol aumentam. Ao aumentar a relação H₂O/biomassa, as concentrações de furfural e HMF são muito baixas e diminuem suavemente, enquanto a de fenóis mostra um comportamento de crescimento exponencial de primeira ordem suave.

Além disso, os ácidos carboxílicos (CH₃COOH, CH₃CH₂COOH) e os ácidos carboxílicos totais (HAc) também diminuem à medida que a razão H₂O/Biomassa aumenta. Realizando um balanço de massa, pode ser demonstrado que o aumento da razão H₂O para Biomassa causou um aumento na produção em massa de produtos químicos, particularmente ácido acético. Pode-se concluir que a hidrólise é provavelmente o mecanismo de reação dominante, mas não o único, pelo processo

hidrotérmico de caroços de Açaí com H₂O quente comprimida a 250 °C, 2 °C/min, 240 min, à medida que a razão biomassa/água aumenta de 1:10 para 1:20.

REFERÊNCIAS

1. Marcelo Morita Lindolfo; Gilson Sérgio Bastos de Matos; Wendel Valter da Silveira Pereira; Antônio Rodrigues Fernandes. Productivity and nutrition of fertigated açai palms according to boron fertilization. Rev. Bras. Frutic. vol.42 nº.2 Jaboticabal 2020 Epub Apr 06, 2020; <https://doi.org/10.1590/0100-29452020601>
2. Michael Heinrich; Tasleem Dhanji; Ivan Casselman. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.)—A phytochemical and pharmacological assessment of the species' health claims. *Phytochemistry Letters* 4 (2011) 10–2111
3. Sara Sabbe; Wim Verbeke; Rosires Deliza; Virginia Matta; Patrick Van Damme. Effect of a health claim and personal characteristics on consumer acceptance of fruit juices with different concentrations of açai (*Euterpe oleracea* Mart.). *Appetite* 53 (2009) 84–9286
4. David del Pozo-Insfran; Carmen H. Brenes; Stephen T. Talcott. Phytochemical Composition and Pigment Stability of Açai (*Euterpe oleracea* Mart.). *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 1539–1545
5. José Dalton Cruz Pessoa; Paula Vanessa da Silva e Silva. Effect of temperature and storage on açai (*Euterpe oleracea*) fruit water uptake: simulation of fruit transportation and pre-processing. *Fruits*, 2007, Vol. 62, 295–302; DOI: 10.1051/fruits:2007025
6. D. R. Pompeu; E. M. Silva; H. Rogez. Optimisation of the solvent extraction of phenolic antioxidants from fruits of *Euterpe oleracea* using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology* 100 (2009) 6076–6082

-
7. Felipe Fernando da Costa Tavares; Marcos Danilo Costa de Almeida; João Antônio Pessoa da Silva; Ludmila Leite Araújo; Nilo Sérgio Medeiros Cardozo; Ruth Marlene Campomanes Santana. Thermal treatment of açai (*Euterpe oleracea*) fiber for composite reinforcement. *Polímeros* vol.30 n°.1 São Carlos 2020 Epub July 01, 2020
 8. Lina Bufalino; Arqueanise Andrade Guimaraes; Breno Marques da Silva e Silva; Rafael Lucas Figueiredo de Souza; Isabel Cristina Nogueira Alves de Melo; Dhimitrius Neves Paraguassu Smith de Oliveira; Paulo Fernando Trugilho. Local variability of yield and physical properties of açai waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. *J. Renewable Sustainable Energy* 10, 053102 (2018)
 9. Anna Cristina Pinheiro de Lima; Dandara Leal Ribeiro Bastos; Mariella Alzamora Camarena; Elba Pinto Silva Bom; Magali Christe Cammarota; Ricardo Sposina Sobral Teixeira; Melissa Limoeiro Estrada Gutarra. Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açai (*Euterpe oleracea*) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. *Biomass Conversion and Biorefinery*, <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00551-w>
 10. José Dalton Cruz Pessoa; Marcos Arduin; Maria Alice Martins; José Edmar Urano de Carvalho. Characterization of açai (*E. oleracea*) fruits and its processing residues. *Braz. arch. biol. technol.* vol.53 no.6 Curitiba Nov./Dec. 2010, <https://doi.org/10.1590/S1516-89132010000600022>
 11. Andrezza de Melo Barbosa; Viviane Siqueira Magalhães Rebelo; Lucieta Guerreiro Martorano; Virginia Mansanares Giacon. Characterization of acai waste particles for civil construction use. *Revista Matéria*, v.24, n.3, 2019, <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0750>

-
12. D. A. R. de Castro; H. J. da Silva Ribeiro; C. C. Ferreira; L. H. H. Guerreiro; M. de Andrade Cordeiro; A. M. Pereira; W. G. dos Santos; F. B. de Carvalho; J. O. C. Silva Jr.; R. Lopes e Oliveira; M. C. Santos; S. Duvoisin Jr; L. E. P. Borges; N. T. Machado. Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açai (*Euterpe oleracea*) Seeds. Fractionation, Editor Hassan Al-Haj Ibrahim: Fractionation, Intechopen ISBN: 978-1-78984-965-3, DOI: 10.5772/intechopen.79546
13. Liang Li; Joseph R. V. Flora; Juan M. Caicedo; Nicole D. Berge. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresource Technology* 187 (2015) 263–274
14. N. T. Machado; D. A. R. de Castro; M. C. Santos; M. E. Araújo; U. Lüderf; L. Herklotz; M. Werner; J. Mumme; T. Hoffmann. Process analysis of hydrothermal carbonization of corn Stover with subcritical H₂O. *The Journal of Supercritical Fluids* 136 (2018) 110–122
15. M. Möller; P. Nilges; F. Harnisch; U. Schröder. Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation, *ChemSusChem* 4 (2011) 566–579, <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201000341>
16. Camillo Falco; Niki Baccile; Maria-Magdalena Titirici. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chem.*, 2011, 13, 3273
17. Zhengang Liu; R. Balasubramanian. Hydrothermal carbonization of waste biomass for energy generation *Procedia Environmental Sciences* 16 (2012) 159 – 166
18. S. Kent Hoekman; Amber Broch; Curtis Robbins; Barbara Zielinska; Larry Felix. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Conv. Bioref.* (2013) 3:113–126

-
19. Shuqing Guo; Xiangyuan Dong; Tingting Wu; Caixia Zhu. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Conversion and Management* 123 (2016) 95–103
 20. Gule Teri; Ligang Luo; Phillip E. Savage. Hydrothermal Treatment of Protein, Polysaccharide, and Lipids Alone and in Mixtures. *Energy Fuels* 2014, 28, 7501–7509
 21. A. M. Borrero-López; E. Masson; A. Celzard; V. Fierro. Modelling the reactions of cellulose, hemicellulose and lignin submitted to hydrothermal treatment. *Industrial Crops & Products* 124 (2018) 919–930
 22. Yongfang Zhang; Wensheng Hou; Hong Guo; Sheng Shi; Jinming Dai. Preparation and Characterization of Carbon Microspheres From Waste Cotton Textiles By Hydrothermal Carbonization. *JRM*, 2019, vol.7, n°.12, DOI: 10.32604/jrm.2019.07884
 23. Ilker Örtürk; Sibel Irmak; Arif Hesenov; Oktay Erbatur. Hydrolysis of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) stems by catalytical thermal treatment in subcritical water. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 1578-1585
 24. S. Román; J.M.V. Nabais; C. Laginhas; B. Ledesma; J.F. González. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Processing Technology* 103 (2012) 78–83
 25. Ekaterina Sermyagina; Jussi Saari; Juha Kaikko; Esa Vakkilainen. Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 551–556
 26. E. Sabio; A. Álvarez-Murillo; S. Román; B. Ledesma. Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. *Waste Management* 47 (2016) 122–132

-
27. A. Álvarez-Murillo; S. Román; B. Ledesma; E. Sabio. Study of variables in energy densification of olive stone by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 307–314
28. Steven M. Heilmann; H. Ted Davis; Lindsey R. Jader; Paul A. Lefebvre; Michael J. Sadowsky; Frederick J. Schendel; Marc G. von Keitz; Kenneth J. Valentas. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 875–882
29. Cyrilla Oktaviananda; Ria F. Rahmawati; Agus Prasetya; Chandra W. Purnomo; Ahmad T. Yuliansyah; Rochim B. Cahyono. Effect of Temperature and Biomass-Water Ratio to Yield and Product Characteristics of Hydrothermal Treatment of Biomass. *AIP Conference Proceedings* 1823, 020029 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.4978102>
30. Herlian Eriska Putra; Enri Damanhuri; Kania Dewi; Ari Darmawan Pasek. Hydrothermal carbonization of biomass waste under low temperature condition. *MATEC Web of Conferences* 154, 01025 (2018), <https://doi.org/10.1051/matecconf/201815401025>
31. Daniele Castello; Andrea Kruse; Luca Fiori. Biomass gasification in supercritical and subcritical water: The effect of the reactor material. *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 535–544
32. Michela Lucian; Luca Fiori. Hydrothermal carbonization of waste biomass: process design, modeling, energy efficiency and cost analysis, *Energies* 10 (211) (2017)1–18
33. Funke Axel, Reeb Felix, Kruse Andrea. Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel Process. Technol.* 115 (2013) 261–269

-
34. Zhang, H.J. Huang, S. Ramaswamy, Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 147 (2008) 119–131
35. Liang Li; Ryan Diederick; Joseph R. V. Flora; Nicole D. Berge. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. *Waste Management* 33 (2013) 2478–2492
36. Axel Funke; Felix Ziegler. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 4:160–177 (2010)
37. Janewit Wannapeera; Bundit Fungtammsan; Nakorn Worasuwanarak. Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (2011) 99–105
38. M. Sevilla; A. B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *CARBON* 47 (2009) 2281–2289
39. Roland Becker; Ute Dorgerloh; Ellen Paulke; Jan Mumme; Irene Nehls. Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chem. Eng. Technol.* 2014, 37, No. 3, 511–518
40. M. Toufiq Reza; Benjamin Wirth; Ulf Lüder; Maja Werner. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology* 169 (2014) 352–361
41. Roland Becker; Ute Dorgerloh; Mario Helmis; Jan Mumme; Mamadou Diakité; Irene Nehl. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresource Technology* 130 (2013) 621–628

-
42. Dennis Jung; Michael Zimmermann; Andrea Kruse. Hydrothermal Carbonization of Fructose: Growth Mechanism and Kinetic Model. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 13877–13887
43. Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels* 25(4), 1802–1810 (2011)
44. Juergen Poerschmann; Barbara Weiner; Robert Koehler; Frank-Dieter Kopinke. Hydrothermal Carbonization of Glucose, Fructose, and Xylose-Identification of Organic Products with Medium Molecular Masses. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 6420–6428
45. B. M. Kabyemela; M. Takigawa; T. Adschiri; R. M. Malaluan; and K. Arai. Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 357-361
46. Silvia Román; Judy Libra; Nicole Berge; Eduardo Sabio; Kyoung Ro; Liang Li; Beatriz Ledesma; Andrés Álvarez; Sunyoung Bae. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies* 2018, 11, 216; doi:10.3390/en11010216
47. Johnatt A. R. Oliveira; Andrea Komesu; Rubens Maciel Filho. Hydrothermal Pretreatment for Enhancing Enzymatic Hydrolysis of Seeds of Açaí (*Euterpe oleracea*) and Sugar Recovery. *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 37, 2014, 785-792*
48. Standards T. Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp. *Tappi Method T 222 Om-06*. Atlanta, GA: Tappi Press. 2006
49. Buffiere P; Loisel D. Dosage des fibres Van Soest. Weened, Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement. INRA Narbonne. 2007:1-14

-
50. N. T. Machado. Fractionation of PFAD-compounds in countercurrent columns using supercritical carbon dioxide as solvent. Thesis, TU-Hamburg-Harburg, Germany, 1998
51. G. Brunner. Supercritical fluids as solvents and reaction media. 1st. ed. - Amsterdam: Elsevier, 2004
52. P. F. McMillan, H. E Stanley. Going supercritical. *Nature Phys.* 6 (2010) 479-480
53. M. A. Anisimov, J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers. Near-critical behavior of aqueous systems. In Editors. D. A. Palmer, R. Fernández-Prini and A. H. Harvey (Elsevier, Amsterdam, 2004) pp. 29-71
54. A. A. Galkin, V. V. Lunin. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. *Russian Chem. Rev.* 74 (2005) 21-35
55. G. Brunner. Near critical, supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 373-381
56. G. Brunner. Near, supercritical water. Part II. Oxidative processes. *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 382-390
57. Michael T. Timko; Ahmed F.Ghoniem; William H.Green. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* 96 (2015) 114-123
58. Florentina Maxim; Cristian Contescu; Pierre Boillat; Konstantinos Karalis; Andrea Testino; Christian Ludwig. Visualization of supercritical water pseudo-boiling at Widom line crossover. *Nat Commun* 10, 4114 (2019).
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12117-5>
59. Shuzhong Wang, Donghai Xu, Yang Guo, Xingying Tang, Yuzhen Wang, Jie Zhang, Honghe Ma, Lili Qian, Yanhui Li. Introduction. In: *Supercritical Water*

Processing Technologies for Environment, Energy and Nanomaterial Applications.

Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9326-6_1

60. Eva Perlt; Michael von Domaros; Barbara Kirchner; Ralf Ludwig; Frank Weinhold. Predicting the Ionic Product of Water. *Sci Rep* 7, 10244 (2017) doi:10.1038/s41598-017-10156-w

61. María M. Adeva-Andany; Natalia Carneiro-Freire; Cristóbal Donapetry-García; Eva Rañal-Muñoz; Yosua López-Pereiro. The Importance of the Ionic Product for Water to Understand the Physiology of the Acid-Base Balance in Humans. *BioMed Research International*, Volume 2014, Article ID 695281, 1-16, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/695281>

62. W. L. Marshall, E. U. Frank. Ion product of water substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars: New International Formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 10. 295 (1981)

63. Ramazan Oğuz Caniaz; Can Erkey. Process Intensification for Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water. *Chemical Engineering Research and Design* 92(10), June 2014, DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.007

64. G. Brunner. *Supercritical Fluid Science and Technology*. Volume 5, 2014, 1-7, <http://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00001-7>

65. Onursal Yakaboylu; John Harinck; K. G. Smit; Wiebren De Jong. Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview. *Energies* 2015, 8(2), 859-894; <https://doi.org/10.3390/en8020859>